



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Wesley dos Santos Galvão

OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
SUPERPARAMAGNÉTICAS DE NiFe_2O_4 POR SÍNTESE
HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

FORTALEZA

2014

Wesley dos Santos Galvão

**OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
SUPERPARAMAGNÉTICAS DE NiFe_2O_4 POR SÍNTESE
HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

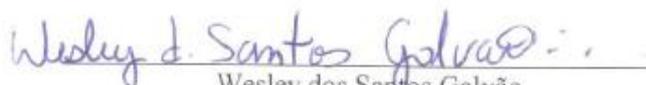
Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

**FORTALEZA
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

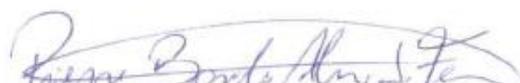
-
- G171o Galvão, Wesley dos Santos.
Obtenção de nanopartículas superparamagnéticas de NiFe_2O_4 por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas / Wesley dos Santos Galvão. – 2014.
65 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Mestrado (Dissertação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciência, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2014.
Área de Concentração: Química Inorganica.
Orientação: Prof. Dr. Pierre Basilio Almeida Fachine.
1. Nanopartículas magnéticas. 2. NiFe_2O_4 . 3. APTES. 4. Aquecimento por microondas. I. Título.

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química Inorgânica, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

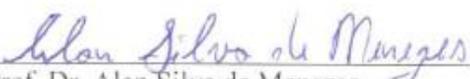

Wesley dos Santos Galvão

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 21/02/2014 .

EXAMINADORES:


Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine
Universidade Federal do Ceará – UFC


Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará – UFC


Prof. Dr. Alan Silva de Menezes
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Dedicatória

- *Dedico este trabalho a Glória do Grande Arquiteto do Universo que é Deus.*

Agradecimentos

- *A Deus por me proporcionar a vida e conceber os frutos do meu coração.*
- *Aos meus pais, Raimundo Silva Galvão e Geny dos Santos Galvão.*
- *A minha esposa, Marina de Sousa Frota Galvão, que sempre esteve a meu lado, apoiando e torcendo pela nossa vitória.*
- *Ao professor e também amigo Pierre Basílio Almeida Fachine, pela motivação e paciência com que conduziu esse trabalho e também por ter possibilitado minha viagem para estudos na Universidade USACH-Chile.*
- *Aos integrantes do laboratório GQMAT da Universidade Federal do Ceará pelo grande apoio, companheirismo e amizade. Com destaque especial para dois amigos: Rafael Melo Freire e Victor Moreira. Foi muito difícil iniciar os trabalhos na pesquisa, sem ter trabalhado com iniciação científica na graduação, e neste contexto, encontrar pessoas que já trabalhavam com aquilo que viria a ser parte de meu objeto de estudo e ainda dispostas a se servirem como referencia, foi de grande ajuda e nisso, agradeço meu grande amigo Victor Moreira. Se nesta pós-graduação, pude deixar meu orientador confortável quanto ao meu trabalho, devo quase tudo ao meu amigo Rafael Freire, grande pesquisador, praticamente meu co-orientador, a qual não tenho medido esforços para obter dele experiência e conhecimento.*
- *Ao professor Dr. Juliano Denardin da Universidade de Santiago- Cl, por ter tão gentilmente me acolhido em solo estrangeiro e providenciado todas as condições necessárias para meu breve intercambio aquela Universidade. Momento único, naquilo que veio a ser meu maior momento profissional, cultural e intelectual até agora.*
- *Aos amigos que fiz durante toda a faculdade, pois estes contribuíram diretamente para a minha formação profissional e cidadã.*
- *Agradeço a todas as pessoas que ajudaram, direta ou indiretamente, para minha formação acadêmica e pessoal.*

“A mente dos homens é como a água, quando está escura e suja, emite pensamentos fétidos e asquerosos, quando está limpa e transparente, podemos contemplar nossa verdadeira natureza, até refletem o céu”

Wesley d.S Galvão .’.

RESUMO

Nanopartículas de NiFe_2O_4 , foram sintetizadas pelo método da co-precipitação, assistida por aquecimento de micro-ondas. Em seguida, estudou-se o efeito do tempo de aquecimento sobre as propriedades estruturais e magnéticas da ferrita de Níquel. O precipitado coloidal foi submetido ao aquecimento, mantida a temperatura constante em $160\text{ }^\circ\text{C}$, em três tempos diferentes 7, 12 e 17 minutos, a fim de se determinar a melhor temperatura para síntese e que resultasse em materiais com boa morfologia e pequeno tamanho de cristalito. Os difratogramas das amostras confirmaram a formação das nanopartículas, que apresentaram estrutura cúbica do tipo espinélio inverso e boa cristalinidade. O tamanho do cristalito foi calculado usando a equação de Scherrer. A variação da magnetização como uma função do campo magnético aplicado à temperatura ambiente foi estudada usando o Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM), obtendo valores de magnetização remanescente e coercividade igual à zero, sugerindo comportamento superparamagnético. O aumento do tempo de aquecimento (7, 12 e 17 minutos) produziu um aumento no tamanho do cristalito (8,9 – 12 nm) e um aumento na magnetização de saturação (31 – 45 emu/g) na amostra. A temperatura de bloqueio foi encontrada a partir do gráfico de magnetização remanescente versus temperatura. A amostra de magnetita sofreu modificação de sua superfície pelo polímero APTES (3-aminopropil) -trietoxissilano, utilizando o aquecimento por micro-ondas. Os dados obtidos do VSM, termogravimetria (TG) e Infravermelho (FT-IR), confirmaram o ancoramento do APTES na superfície da nanopartícula. A partir dos experimentos realizados, foi possível construir uma rampa de aquecimento eficiente para a produção de nanomateriais superparamagnéticos.

Palavras-chave. Nanopartículas magnéticas, NiFe_2O_4 , APTES, Aquecimento por microondas.

ABSTRAT

NiFe₂O₄ nanoparticles were synthesized by co-precipitation method, assisted by microwave heating. The colloidal precipitate was subjected to heating at various temperatures in order to determine the optimal temperature for the synthesis and resulted in materials with good morphology and small size of crystal. Next, we studied the effect of heating time on the structural and magnetic properties of nickel ferrite. The colloidal precipitate was subjected to microwave heating, keeping the temperature constant at 160 ° C at three different times 7 , 12 and 17 minutes. The XRD patterns of the samples confirmed the formation of nanoparticles, which showed cubic structure of the inverse spinel type and good crystallinity. The crystallite size was calculated using the Scherrer equation. The variation of the magnetization as a function of applied magnetic field at room temperature was studied using a vibrating sample magnetometer (VSM), obtaining values of remanent magnetization and coercivity equal to zero , suggesting superparamagnetic behavior. Increasing the heating time (7, 12 and 17 minutes) produced an increase in the size of the crystallite (8,9 – 12 nm) and an increase in the saturation magnetization (31 – 45 emu/g) in the sample. Blocking temperature was found by tracing graphic of remanent magnetization versus temperature. A sample of magnetite, courtesy of Advanced Materials Group – GQMAT, suffered modification of its surface by the polymer APTES (3-aminopropil)triethoxisilano, using microwave heating. Data obtained from the (VSM), thermogravimetry (TG) and Infrared (FT-IR) confirmed the anchoring on the magnetic nanoparticle surface, and it was possible to construct a heating ramp efficient for the production of superparamagnetic nanomaterials.

Keywords: Magnetic nanoparticles, NiFe₂O₄, APTES, Microwave heating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Arranjo cristalino da estrutura de espinélio (AB_2O_4).

Figura 2. Formação de monodomínios magnéticos em função da redução do tamanho do cristal.

Figura 3. Perfis magnéticos para nanopartículas.

Figura 4. Estrutura cristalina da magnetita.

Figura 5. Síntese de nanopartículas por miniemulsão.

Figura 6. Tipos de microemulsão: (a) água em óleo (w/o) a (B) Óleo em água (o/w).

Figura 7. Diferentes aplicações para radiação eletromagnética

Figura 8. Ressonância das ondas de micro-ondas durante o aquecimento.

Figura 9. Diferença entre o aquecimento convencional e o aquecimento por micro-ondas.

Figura 10. Aquecimento seletivo proporcionado pelas micro-ondas.

Figura 11. Figura geral de um agente de acoplamento silano.

Figura 12. Destruição de células tumorais por Hipertermia magnética.

Figura 12. Reação simplificada de hidrólise e condensação com produção do polímero silanol.

Figura 13. Apresentação do processo de adsorção do APTES sobre a superfície de NPM.

Figura 14. Sistema reacional constituído de becker e agitador.

Figura 15. Fluxograma de preparação das nanopartículas magnéticas sintetizadas neste trabalho.

Figura 16. DRX das nanopartículas magnéticas a 160 °C em três diferentes tempos de aquecimento (amostras $NiFe_2O_4$ -7 min, $NiFe_2O_4$ -12 min e $NiFe_2O_4$ -17 min).

Figura 17. Gráfico de tamanho de cristalito versus tempo de aquecimento por micro-ondas.

Figura 18. MET da amostra de Ni-7min: (a) medição do afastamento entre os planos atômicos para a ferrita de NiFe_2O_4 . (b) arranjo dos planos atômicos formando uma estrutura típica de ferrita cúbica. (c) estado de aglomeração das nanopartículas magnéticas. (d) histograma para o tamanho médio de partícula.

Figura 19. Gráfico de Williamson-hall para as amostras.

Figura 20. Espectro Mössbauer para as NPs Magnéticas.

Figura 21. Curvas de Magnetização para as amostras.

Figura 22. Magnetização remanescente em função da temperatura.

Figura 23. Temperatura de bloqueio para as amostras Ni -7 min, Ni -12 min e Ni -17 min.

Figura 24. Reação simplificada de hidrólise e condensação para a formação do polímero.

Figura 25. Esquema simplificado da adsorção do polímero (3-aminopropil)triétoxissilano na superfície da magnetita.

Figura 26. Espectro infravermelho das amostras. Magnetita adsorvida com APTES com auxílio do ultrassom (Mag –APTES soni). Magnetita adsorvida com APTES sem ultrassom (Mag-APTES).

Figura 27. Curva de magnetização para magnetita, magnetita adsorvida com APTES (Mag-APTES) e com auxílio de ultrassom (Mag@APTES soni).

Figura 28. Análises termogravimétricas das amostras.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados com suas respectivas marcas.

Tabela 2. Rampas testadas para determinação da temperatura ideal de síntese das NPs.

Tabela 3. Tamanhos médios de cristalito e percentual de micro-deformação obtido por Scherrer e Willianson-Hall (WH).

Tabela 4. Todos os sítios para o grupo espacial Oh7.

Tabela 5. Representações irredutíveis resultantes da ocupação de seus respectivos sítios dentro do grupo espacial Oh.

Tabela 6. Magnetização de saturação (Ms), Magnetização remanescente (Mr) e coercividade (Hc)

Tabela 7. Medidas da magnetização de saturação.

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

A - rea de uma nanopartículas

 - Angstroms

AMF - *Alternating Magnetic Field*

APTES – 3-aminopropiltriethoxisilano

CFC – Cúbica de Face Centrada

D – Tamanho médio do cristalito

d_{cr} – Diâmetro crítico

DRX – Difracção de Raios-X

eV - eletrovolt

FM – Ferromagnético

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

H – Campo magnético externo aplicado

H_c - Coercividade

IRM – Imagens por Ressonância Magnética

K – Kelvin

k_B - Constante de Boltzmann

k - uma constante (valor igual a 1)

kV – Kilovolt

KV – Barreira de anisotropia magnética

M – Magnetização

MAV – Magnetômetro de amostra vibrante

Mag - Magnetita

NPM – Nanopartículas magnéticas

NPs - Nanopartículas

M_r - Magnetização remanescente

M_s - Magnetização de Saturação

NP - Nanopartículas

O_h – Simetria octaédrica

Oe – Oersted

SPM – Superparamagnético

SER - Sistema retículo endotelial

T – Temperatura

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

Td – Simetria tetraédrica

TG - Termogravimetria

T₁ – Relaxação Longitudinal

T₂ – Relaxação Transversal

T_c – Temperatura de Curie

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TG – Análise Termogravimétrica

VSM – Vibration Sampler Magnetometer

W-H – Williansom-Hall

λ - comprimento de onda de raios-x

δ – Deslocamento Isomérico

Δ - Interação Quadrupolar

β – Largura a meia altura de pico

ε - Microdeformação

χ – Susceptibilidade magnética

SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRAT	II
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	V
LISTA DE ABREVIACÕES E SBOLOS	VI
SUMÁRIO.....	VIII
INTRODUÇÃO	1
1.1 NANOMATERIAIS	1
1.2 FERRITAS.....	2
1.2.1 <i>Estrutura.....</i>	2
1.2.2 <i>Superparamagnetismo</i>	3
1.2.3 <i>Magnetita.....</i>	6
1.2.4 <i>NiFe₂O₄.....</i>	7
1.3 MÉTODOS DE SÍNTESE	8
1.3.1 <i>Co-precipitação.....</i>	8
1.3.2 <i>Hidrotermal e Solvotrmico.....</i>	9
1.3.3 <i>Decomposição térmica.....</i>	10
1.3.4 <i>Microemulsão.....</i>	11
1.3.5 <i>Sonoquímico.....</i>	13
1.3.6 <i>O aquecimento por micro-ondas.....</i>	14
1.3.6.1 <i>Interações entre as micro-ondas e a matéria.....</i>	16
1.4 APTES.....	18
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21

3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	REAGENTES UTILIZADOS	22
3.1.1	<i>Soluções</i>	22
3.2	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	22
3.2.1	<i>Síntese da ferrita de Níquel</i>	22
3.2.2	<i>Síntese da magnetita</i>	24
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	25
3.3.1	<i>Difração de raios-x</i>	25
3.3.2	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	25
3.3.3	<i>Curvas de Magnetização</i>	25
3.3.4	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	26
3.3.5	<i>Espectroscopia de Adsorção na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	26
3.3.6	<i>Análise Termogravimétrica - TG</i>	26
3.4	MODIFICAÇÃO NA SUPERFÍCIE DA NANOPARTÍCULA	26
3.4.1	<i>Adsorção do APTES</i>	26
3.4.2	<i>Adsorção do APTES com ultrassom</i>	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE PARA A FERRITA DE NÍQUEL	27
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIO-X	29
4.2.1	<i>INFLUÊNCIA DO TEMPO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS</i>	29
4.3	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	36
4.4	CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO.....	38
4.5	MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS NANOPARTÍCULAS	42
4.5.1	<i>Espectroscopia vibracional</i>	44
4.5.2	<i>Curvas de magnetização</i>	45
4.5.3	<i>Análises Termogravimétricas</i>	46
5	CONCLUSÃO	48
6	PERSPECTIVAS	49
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	50

INTRODUÇÃO

1.1 NANOMATERIAIS

A nanotecnologia está associada à manipulação da matéria em escala nanométrica, para produzir produtos ou dispositivos exclusivos ou melhorados, em uma escala tão pequena quanto a de um bilionésimo do metro (Maynard, Aitken et al. 2006).

A possibilidade de miniaturização de dispositivos e materiais tem possibilitado o desenvolvimento de novos produtos com alto valor agregado para setores alimentícios, tintas, revestimentos, catalisadores, tecnologia da informação, fármacos e indústria em geral (Mascolo, Pei et al. 2013). Na escala nanométrica, os materiais apresentam propriedade físicas superiores como propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, tolerância a temperatura e propriedades químicas, como alta reatividade química e catalítica, devido a elevada relação superfície volume (das Neves Luna and Andrade 2011).

Por apresentarem dimensões da ordem de estruturas biológicas como hemoglobinas e bactérias, os nanomateriais têm sido bastante utilizados para fins biomédicinas, compondo uma das áreas mais promissoras da medicina contemporânea denominada nanobiomedicina (Freitas 2005). Dentre as aplicações medicinais dos nanomateriais, podemos citar a vetorização de medicamentos (drug delivery) (Hubbell and Chilkoti 2012), hipertermia (Kumar and Mohammad 2011), imagens por ressonância magnética nuclear (RMN) (Gun'ko and Brougham 2009), biossensores e sensores para detecção de DNA (genossensores) (Wang 2005). Como exemplo de nanomateriais para fins biológicos, podemos citar: quantum dots, nanotubos de carbono, nanopartículas de ouro e nanopartículas de óxidos metálicos (Salata 2004).

Alguns óxidos metálicos têm se destacado entre os nanomateriais devido a possibilidade de serem atraídos por um campo magnético externo, possibilitando sua vetorização até um alvo específico. Um exemplo desses materiais são as ferritas (Rana, Gallo et al. 2007). As ferritas possuem uma série de características marcantes, além do magnetismo. Por exemplo, podem sofrer variação em sua temperatura quando submetidas a um campo magnético alternado. Esse aumento de temperatura por sua vez, pode ser utilizado como mecanismo de liberação de fármacos ou destruição de tecidos por hipertermia magnética (Gazeau, Lévy et al. 2008). Além disso, as ferritas podem apresentar o fenômeno do superparamagnetismo (SPM). Em uma breve descrição, denomina-se superparamagnetismo, a presença de magnetismo em um material somente quando submetido a um campo magnético

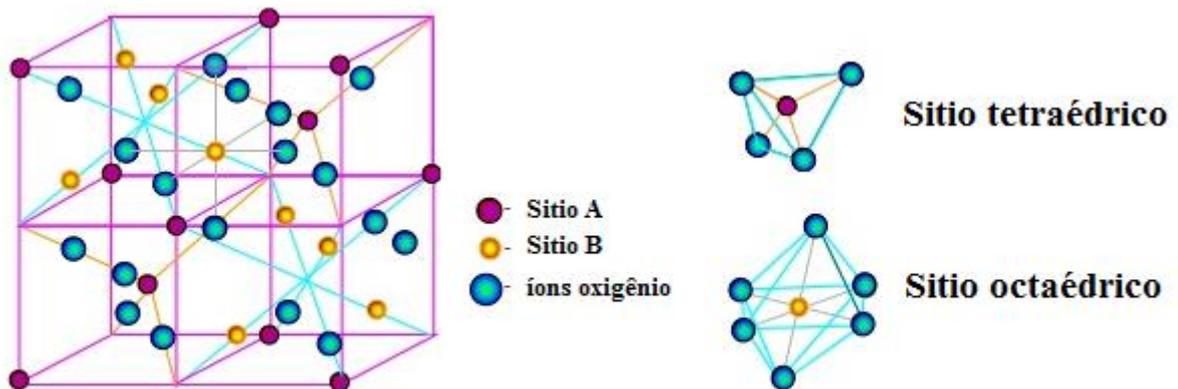
externo, cessando os efeitos tão logo seja retirado o campo (Petcharoen and Sirivat 2012). Esse efeito impede a aglomeração das partículas em uma eventual administração intravenosa.

1.2 FERRITAS

1.2.1 Estrutura

As ferritas são materiais cerâmicos, ferrimagnéticos e podem ser representadas pela fórmula geral MFe_2O_4 , onde M é um elemento metálico. O protótipo das ferritas é a magnetita, Fe_3O_4 , que pode ser reescrita como $Fe^{+2}O^{2-}(Fe^{+3})_2(O^{2-})_3$ (Huang, Pen et al. 2008). Na estrutura cúbica da magnetita o cátion Fe^{+2} ocupa interstícios octaédricos enquanto que os cátions Fe^{+3} ocupam os interstícios tetraédricos e octaédricos. O ânion O^{2-} é magneticamente neutro. Por outro lado, os momentos magnéticos dos dois tipos de íons de ferro não se cancelam totalmente e o material apresenta magnetismo. O arranjo cristalino das ferritas é característico de uma estrutura do tipo espinélio, Figura 1.

Figura 1 - Arranjo cristalino da estrutura de espinélio (YX_2O_4).



Fonte: Disponível em < <http://pt.slideshare.net/icaer2013/291-sarita> >. Acesso em 10 Jan 2014

Se na Figura 1, todos os íons metálicos M^{+2} estiverem ocupando os sítios tetraédricos e o Fe^{+3} os sítios octaédricos, a estrutura cristalina será chamada de espinélio direto. Por outro lado, se os íons Fe^{+3} estiverem divididos igualmente entre os sítios octaédricos e tetraédricos e todos os cátions M^{+2} ocuparem os sítios octaédricos, a estrutura passa a ser conhecida como espinélio inverso. Caso haja distribuição destes cátions, denomina-se espinélio misto (Valenzuela 2005).

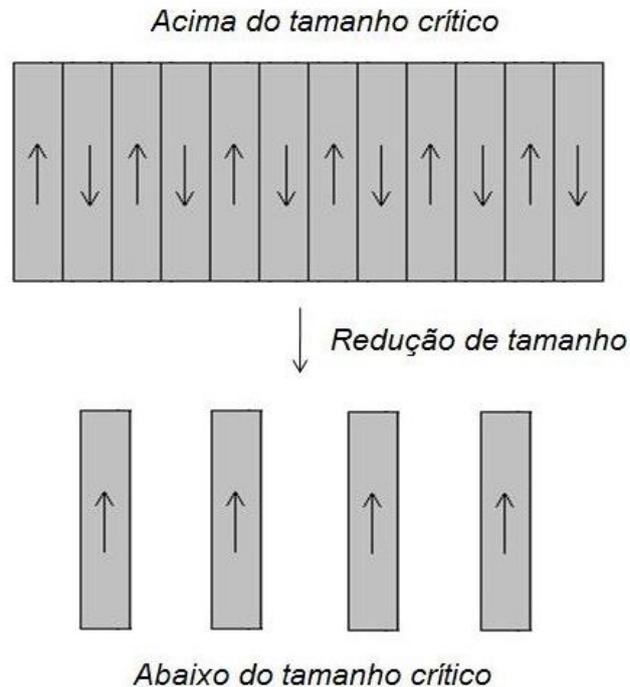
Os spins dos elétrons dos íons de Fe^{3+} em interstícios octaédricos estão alinhados antiparalelos àqueles em interstícios tetraédricos e dessa forma, nenhuma magnetização líquida é observada destes íons. Os íons de Fe^{2+} , por sua vez, tendem a alinhar seus spins paralelamente aos íons de Fe^{3+} em sítios octaédricos adjacentes, conduzindo a uma magnetização líquida. Este arranjo de spins antiparalelos ao longo de todo o sólido que não se cancelam completamente é chamado ferrimagnetismo (Ferreira 2009).

Outra abordagem para sugerir a magnetização das ferritas é analisar o que ocorre com os orbitais atômicos. Neste caso, as propriedades magnéticas dependem dos spins eletrônicos dos cátions e suas interações. Nas ferritas, os cátions não estão em contato direto com os átomos do sítio vizinho, pois possuem sempre um átomo de oxigênio próximo. As interações ocorrem através dos elétrons dos átomos de oxigênio e são chamadas de interações de supertroca. Nestas interações, as funções de onda dos orbitais (p) do oxigênio se sobrepõem às funções de onda dos orbitais (3d) dos cátions. Na última camada, os dois elétrons do oxigênio estão desemparelhados, de maneira a polarizar os íons laterais do Fe^{3+} que se acoplam antiparalelamente (Bezerra 2007).

1.2.2 Superparamagnetismo

O termo superparamagnetismo foi introduzido por Bean e Livingstonem 1959 para descrever o comportamento magnético de partículas magnéticas de dimensões em escala nanométrica. Os materiais magnéticos em escala macroscópica são caracterizados por apresentarem multidomínios magnéticos. Cada domínio magnético representa uma região do material onde os spins dos elétrons encontram-se acoplados numa mesma direção, gerando um único momento magnético não nulo. Quando as partículas possuem tamanho bastante reduzido, o material em questão passa a ser constituído de apenas um único domínio magnético (Monodomínio) conforme visto na Figura 2.

Figura 2 – Formação de monodomínios magnéticos em função da redução do tamanho do cristal.



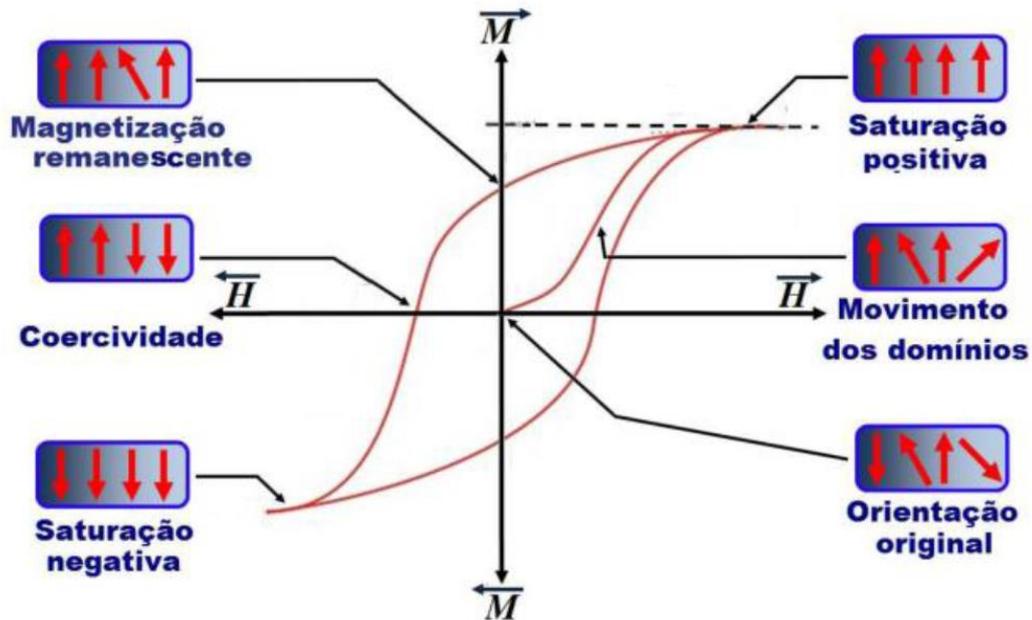
Fonte: (Choi, Ahn et al. 2006)

Essa redução no tamanho também provoca uma alteração significativa nas propriedades físicas do material. Uma descrição aceitável para o comportamento magnético de nanopartículas (NPs) com dimensões nanométricas formadas por monodomínios, foi proposto por Néel em 1949. Com o volume reduzido, haveria uma competição entre a energia térmica e a energia anisotrópica da partícula, ou seja, a energia térmica $K_B T$ da partícula se torna equivalente a energia anisotrópica KV (K a anisotropia uniaxial efetiva, V o volume da NP, T a temperatura do sistema e K_B a constante de Boltzmann) (Knobel, Nunes et al. 2008). Não esqueçamos que a barreira anisotrópica é responsável por direcionar a magnetização em uma determinada direção. Dessa forma, para que ocorresse uma inversão da magnetização de um estado qualquer para outro (inversão de spins), seria necessário o fornecimento de energia suficiente para que a energia térmica vencesse a barreira de energia anisotrópica.

No experimento para determinação do regime magnético de um material, as amostras são submetidas a um campo magnético externo e, neste caso, os spins dos elétrons do material se alinham em direção ao campo magnético aplicado. O aumento da intensidade do campo provoca um aumento do momento induzido pelos spins até que um valor máximo chamado magnetização de saturação (M_s) é atingido. No caso de partículas que se encontram no regime superparamagnético, a remoção do campo magnético provoca a relaxação dos spins

para o estado de desordem inicial e a magnetização do material é reduzida a zero. A figura 3 apresenta dois perfis magnéticos distintos, com presença e ausência de superparamagnetismo.

Figura 3 – Perfis magnéticos para nanopartículas.



Fonte: (Leslie-Pelecky and Rieke 1996)

Em um dos perfis, percebemos que o gráfico passa pela origem dos eixos, indicando que ocorreu uma completa relaxação dos spins eletrônicos na ausência de campo magnético. Quando esse fenômeno é observado durante medidas magnéticas a temperatura ambiente, verificamos que a energia térmica disponível é suficiente para a relaxação dos spins eletrônicos. Neste caso, dizemos que a partícula se apresenta no regime superparamagnético. Entretanto, quando a nanopartícula apresenta dimensões acima do diâmetro crítico, a energia térmica não é suficiente para promover a relaxação completa dos spins eletrônicos, sendo necessário aplicação de um campo magnético coercivo (H_c) no sentido oposto. Neste caso, aparecerá uma descontinuidade na curva denominada histerese e a partícula apresentará magnetismo mesmo na ausência do campo magnético (Fig. 3).

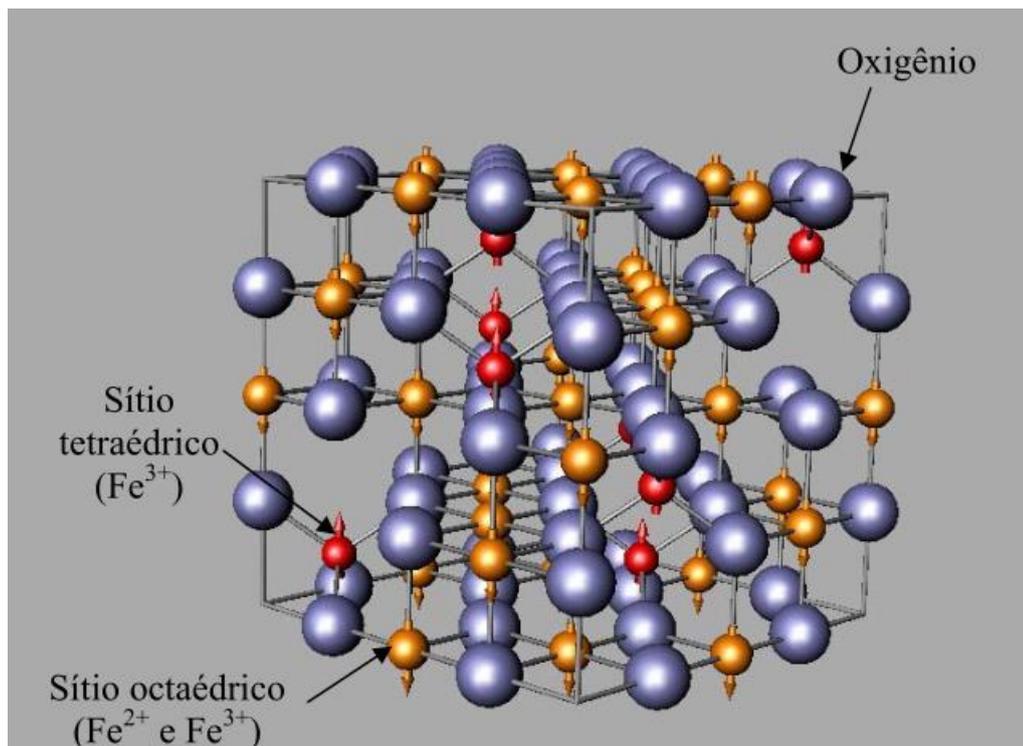
A diminuição da temperatura durante o experimento para determinação do regime magnético de um material pode provocar a perda do comportamento SPM das nanopartículas. Isso ocorre, devido a diminuição da energia necessária para que os spins possam vencer a barreira anisotrópica e relaxarem para situação de desordem inicial. A temperatura que separa os dois regimes é chamada temperatura de bloqueio (T_B).

1.2.3 Magnetita

A magnetita é um óxido de ferro comum que tem uma estrutura cúbica tipo espinélio inverso, com os íons oxigênio formando um arranjo cúbico de face centrada (CFC) e os cátions de ferro ocupando sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos (Gupta, Sood et al. 2002). Os elétrons podem saltar entre íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos sítios octaédricos em temperatura ambiente, conferindo à magnetita pertencer a uma importante classe de materiais denominada de semi-metálicos.

A célula unitária da magnetita é composta por 56 átomos: 32 ânions de O^{2-} , 16 cátions de Fe^{3+} e 8 cátions de Fe^{2+} . A fórmula química da magnetita é Fe_3O_4 , porém é definida mais apropriadamente como $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, Figura 4.

Figura 4. Estrutura cristalina da magnetita.



Fonte: (Ferreira 2009).

Há diversos métodos diferentes para sintetizar nanopartículas. Os métodos aquosos de precipitação para a formação da magnetita incluem: sonoquímicos, microemulsões, método hidrotérmico, micro-ondas, decomposição térmica, dentre outros. Entretanto, a rota sintética mais comum para esse material é a co-precipitação de sais de ferro divalente e trivalente hidratados, na presença de uma base forte (Fukuda and Nagata 2004).

1.2.4 NiFe₂O₄

O estudo dos materiais magnéticos tem crescido desde os anos 70, devido à descoberta de sua interação com um campo magnético aplicado, permitindo várias aplicações, principalmente na área da biociência e medicina.

Em biomedicina, as nanopartículas magnéticas têm sido bastante estudadas para aplicações terapêuticas e de diagnóstico. O realce na imagem de ressonância magnética (IRM) é uma das principais aplicações de nanopartículas magnéticas para o diagnóstico de doenças, uma vez que a sua utilização como um agente de contraste pode resultar em uma melhoria significativa do contraste de imagem permitindo a detecção precoce de doenças (*Cullity and Graham 2011*).

A ferrita de Níquel (NiFe₂O₄) é um típico material ferrimagnético, o qual cristaliza completamente em estrutura do tipo espinélio inverso, com todos os íons de níquel localizadas em sítios octaédricos enquanto que os íons de ferro ocupam sítios tetraédrico e octaédricos. Depois da magnetita, a ferrita de níquel é a que possui a mais alta magnetização de saturação. No entanto, seus usos biomédicos têm sido limitados por potenciais riscos associados com a lixiviação, como no caso dos íons metálicos como Co²⁺, Ni²⁺ e Mn²⁺ que são citotóxicos. A utilização de materiais correspondentes *in vivo* exigiria um revestimento não tóxico e de proteção (*Schmid 2011*).

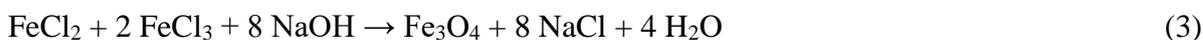
Uma característica marcante desses materiais, que tem se apresentado como uma dificuldade quanto a sua aquisição, tem sido o seu processo de síntese. Ao contrário da magnetita, que forma sua fase cristalina a temperatura ambiente, as ferritas do tipo MFe₂O₄, onde M pode ser um metal de transição como, Co, Ba, Mn, Zn, Ni, etc, não precipitam a fase cristalina a baixas temperaturas, necessitando o fornecimento de grande quantidade de calor durante longos períodos de tempo. As temperaturas e os tempos de aquecimento utilizados variam bastante de acordo com a metodologia utilizada para a síntese. Autores tem reportado utilização de temperaturas em torno de 500 °C durante 19 h, utilizando o método Sol-gel (*Lorimer and Mason 1987*). Temperaturas de 800 °C por 1,5 h por moagem (*Salunkhe, Khot et al. 2015*)

1.3 Métodos de síntese

1.3.1 Co-precipitação

O método de co-precipitação em meio aquoso é utilizado principalmente para preparar nanopartículas de óxidos de ferro, puros ou mistos. O método consiste na co-precipitação dos íons metálicos em soluções aquosas através de reações de hidrólise alcalina, seguida de condensação e polimerização (Ribeiro 2008; Ferreira 2009). Exemplos de reações de condensação para preparação de magnetita estão apresentadas abaixo.

Reação usando NaOH a temperatura ambiente:



Reação usando NH₄OH a temperatura ambiente:



A fórmula da magnetita é FeO.Fe₂O₃, conseqüentemente, a reação requer 1 mol Fe²⁺ e 2 mols de Fe³⁺ para a conversão estequiométrica. O sal hidratado de Fe²⁺ oxida a espécie de Fe³⁺, no entanto, com boa desoxigenação das soluções, uso de quantidades molares estequiométricas dos dois sais de ferro e técnicas experimentais cuidadosas são utilizadas para a formação de magnetita pura (Liu, Wang et al. 2005).

Apesar da ambigüidade das reações entre os íons ferrosos e férricos hidratados, vários investigadores verificaram que a formação da estrutura cristalina cúbica tipo espinélio inverso é regida por mecanismos de nucleação e crescimento do cristal. A nucleação dos íons na solução deve ser uma primeira etapa discreta, seguida pelo crescimento do cristal para obter partículas monodispersas. A etapa de nucleação depende da formação de aglomerados de íons na solução no ponto em que a supersaturação dos íons excede um valor crítico. As condições experimentais da solução governam os processos da etapa do crescimento de cristal (Lu, Salabas et al. 2007).

Alguns pesquisadores também investigaram o efeito da natureza do cátion da base sobre as propriedades magnéticas e estruturais do cristal formado. Análises de raios-X mostraram a formação de espécies não-magnéticas quando bases alcalinas fortes tais como o KOH e o NaOH são utilizadas. Estes investigadores relataram que as preparações de

magnetita utilizando o hidróxido de amônio na escala de pH 8,5 a 10 não produzem nenhuma forma não-magnética do óxido de ferro (Xiao, Liu et al. 2015).

Além disso, a eficácia das partículas depende de:

(a) elevada susceptibilidade magnética para um enriquecimento magnético eficaz;
(b) o tamanho das partículas que devem estar na escala de 6-15 nm, já que partículas abaixo de um tamanho de partícula crítico (< 15 nm) consistem em um único domínio magnético;

(c) comportamento superparamagnético;

(d) a distribuição do tamanho total das partículas seja estreita de modo que as partículas tenham propriedades físicas e químicas uniformes; (Xiao, Liu et al. 2015)

As nanopartículas magnéticas oferecem um potencial elevado para diversas aplicações biomédicas, como: (a) separação magnética de células; (b) reparo do tecido; (c) liberação de fármacos; (d) agentes de contraste em imagem de ressonância magnética nuclear; (e) hipertermia, etc (Lu, Salabas et al. 2007). Com a escolha correta do revestimento da superfície, estas nanopartículas magnéticas podem ser dispersas em solventes apropriados, dando forma às suspensões homogêneas, chamadas ferrofluidos.

1.3.2 Hidrotermal e Solvotermico.

Ao contrário de magnetita, que forma sua fase cristalina a temperatura ambiente, algumas ferritas do tipo espinélio como CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e BaFe_2O_4 não formam o cristal a baixas temperaturas. Portanto, uma grande quantidade de calor é necessária durante longos períodos. Desta forma, o método hidro/solvotérmico aparece como uma boa escolha para sintetizar este tipo de NPs. Nesta metodologia, o precipitado coloidal é inicialmente colocado em um recipiente de teflon inoxidável. O recipiente por sua vez é acoplado a um reator e levado ao forno para que atinja altas temperaturas. Existe uma diferença essencial entre o método hidrotérmico e solvotérmico, no caso, o tipo de solvente utilizado. Para o método hidrotérmico, o solvente utilizado é a água, enquanto que no solvotérmico utiliza-se solventes orgânicos, tais como metanol, etanol, etileno glicol, glicerol, entre outros. Alguns trabalhos têm reportado uma forte dependência entre as propriedades das NPMs e a composição do meio reacional. Xuan et al. (Kooti and Matturi 2011) utilizaram método solvotérmico para síntese de ferritas esféricas. Neste caso, os sais de Fe^{+3} e Mn^{+2} , Ni^{+2} ou Zn^{+2} foram adicionados ao solvente binário (etileno-glicol/dietileno glicol). Poli (vinilpirrolidona), também foi utilizado nesta solução contendo os metais. Depois de uma etapa de agitação

vigorosa durante 30 min, à solução homogénea obtida foi transferida para um recipiente de teflon selado por um autoclave de aço inoxidável (25 mL de volume). O sistema foi aquecido a 200 °C por 12 h. Por fim, o autoclave foi arrefecido naturalmente e observou-se que a composição do solvente foi responsável pelo tamanho e controle da forma das nanopartículas.

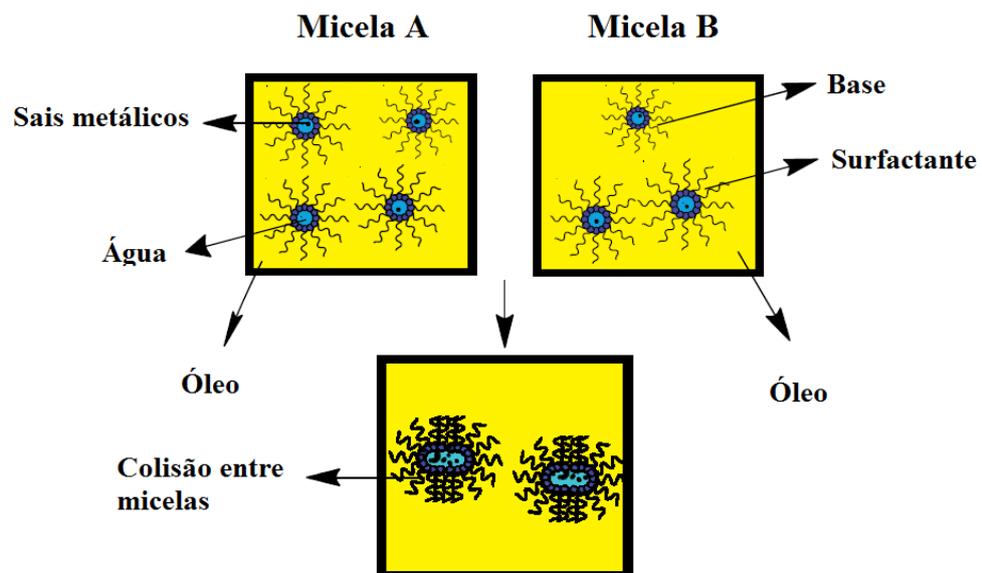
1.3.3 Decomposição Térmica

O controle do processo de nucleação e do crescimento dos cristais é crucial para se obter um menor tamanho de NPs. Desta forma, vários métodos têm sido propostos para sintetizar ferritas do tipo espinélio. No entanto, as abordagens com base em decomposição térmica contendo tensoativos oferecem um melhor controle do tamanho e morfologia das NPs em comparação com outras vias (Kim, Lee et al. 2013). A decomposição térmica envolve a decomposição de complexos de ferro na presença de agentes tensoativos e solventes orgânicos (De Berti, Cagnoli et al. 2013). Em altas temperaturas, precursores de ferro como $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ou $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em soluções não aquosas, permitem a preparação de NPs de Fe_3O_4 com tamanho, distribuição e morfologia bem controladas. Muitos pesquisadores têm demonstrado a influência dos surfactantes sobre a forma das NPMs. Li et al (Li, Wei et al. 2014) sintetizaram Fe_3O_4 com morfologia triangular (16 nm) utilizando ácido oleico como agente tensoativo. No entanto, formas hexagonais foram observadas (12-14 nm), quando foi diminuído o tempo de síntese. Sharma e Jeevanandam (Sharma and Jeevanandam 2013) também demonstraram a influência do tempo de reação sobre a morfologia das NPMs. Neste trabalho, o tempo de reação sofreu aumento de 5 para 70 min e a morfologia foi alterada de esférica para prismática hexagonal, respectivamente. Outro estudo foi realizado para demonstrar quais seriam os outros fatores envolvidos no controle da forma da ferrita de magnetita. Numa via de decomposição térmica típico, W. Xiao et al. Sintetizaram Fe_3O_4 sob intenso campo magnético externo (500 Oe.). Neste estudo, utilizou-se complexos de $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6](\text{NO}_3)_3$ como precursores em éter difenílico, sem a necessidade de utilização de qualquer agente de nivelamento e demonstrou-se que a decomposição térmica ocorria a 200 °C. Neste trabalho, foi demonstrado que a aplicação de um campo magnético durante a síntese permite a manipulação das formas das NPMs. Além disso, muitas aplicações biomédicas, tais como hipertermia, ressonância magnética (RMN) e entrega de drogas, requerem NPMs de Fe_3O_4 com formas designadas. Portanto, o controle deste parâmetro é essencial para utilização adequada da NPMs.

1.3.4 Microemulsão

Microemulsões são dispersões coloidais isotópicas termodinamicamente estáveis onde um solvente polar (por exemplo água) e um solvente não polar (por exemplo tolueno) coexistem em uma única fase com domínios hidrofílicos e hidrofóbicos bem definidos. Estes por sua vez, são estabilizados por uma monocamada de moléculas de surfactantes (Scriven 1976; Pemartin, Solans et al. 2014). Muitos pesquisadores têm utilizado a microemulsão como uma via para a síntese de NPs superparamagnéticas (Pemartin, Solans et al. 2014; Wang, Cole et al. 2015). Figure 5 apresenta um exemplo típico do método de síntese por microemulsão.

Figura 5. Síntese de nanopartículas por microemulsão



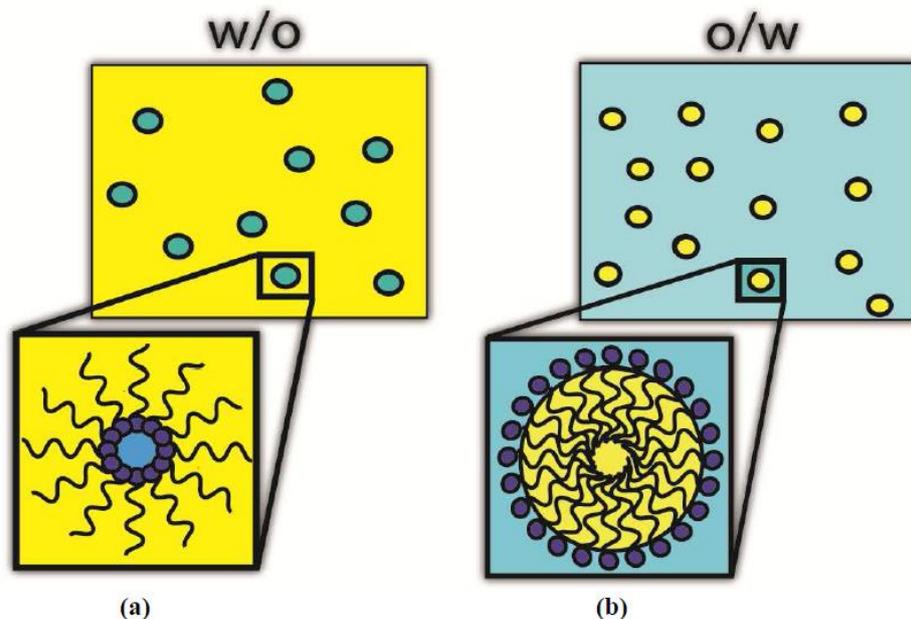
Fonte: Próprio autor.

Esta técnica consiste na utilização de micelas como microrreatores para síntese das NPs. Cada micela receberia as substâncias químicas exigidas para o processo sintético. Para sintetizar as ferritas do tipo espinélio, duas diferentes microemulsões devem ser geradas (Fig. 5: Micelas A e B). Na microemulsão A, se encontram as micelas que contêm a mistura dos sais, ao passo que a microemulsão B, contém os agentes precipitantes (base). A mistura de A e B, sob agitação vigorosa, faz com que ocorra a colisão e a coalescência das micelas individuais contendo os reagentes. A formação destes micro-ambientes químicos é importante para o controle e o tamanho das NPs. Recentemente, Lei Wang et al. (Wang, Cole et al. 2015) fabricaram NPs superparamagnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ por microemulsão. Inicialmente, os

autores prepararam duas microemulsões separadas, ME1 e ME2. ME1 continha Triton X-100 (Tensoativo), ciclo-hexano, n-hexanol (porção hidrófoba), água, TEOS, FeCl₃ e FeSO₄, enquanto que ME2 continha Triton X-100, ciclo-hexano, n-hexanol, água, TEOS e a base (NH₄OH). De acordo com os autores, a cobertura de SiO₂ sobre as nanopartícula magnética pode conferir maior biocompatibilidade ao material (Chen, Gao et al. 2008). Outro método conveniente envolvendo microemulsões consiste na adição de base diretamente sobre a solução de água-óleo, sob agitação vigorosa. Kelly Pemartín et ai. (Pemartin, Solans et al. 2014) prepararam NPs superparamagnéticas de Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ com estreita distribuição de tamanho utilizando microemulsões. Os resultados sugerem que o aumento da concentração do óleo (20% em peso) resultou em um aumento de 9,4 nm no tamanho da ferrita, em comparação com as amostras preparadas utilizando microemulsões contendo óleo 12% em peso. Isto foi atribuído à maior concentração de precursores na microemulsão, bem como a maior temperatura de processamento.

Dependendo da proporção de óleo e água e do equilíbrio hidrofílico-lipofílico, as microemulsões podem ocorrer em duas formas: como micelas diretas de óleo disperso em água (microemulsão o / w), ou como micelas inversas do tipo água dispersa em óleo (microemulsão w / o), ou como ambos os domínios aquosos e oleosos interconectados (Magno, Sigle et al. 2010) (Fig. 6) .

Figura 6. Tipos de microemulsão: (a) água em óleo (w/o) a (B) Óleo em água (o/w).



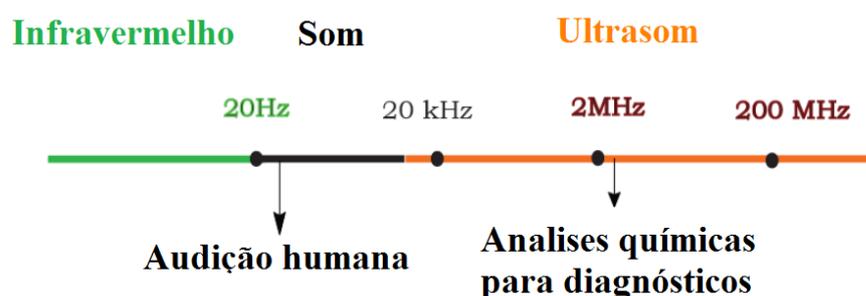
Fonte: próprio autor

Okoli et al. (Wang, Nkurikiyimfura et al. 2015) compararam os dois métodos na síntese de magnetita. Neste trabalho, os resultados mostraram que ambos os métodos são capazes de sintetizar os óxidos de ferro SPMs. Além disso, os valores da magnetização do sistema w / o, foram maiores do que os valores encontrados para o sistema o / w. As partículas formadas pelo método de microemulsão (w / o) apresentaram grande área superficial e porosidade (Okoli, Sanchez-Dominguez et al. 2012).

1.3.5 Sonoquímico

A descoberta do ultrassom ocorreu em 1880 a partir do estudo do efeito piezoelétrico. Em 1894, Thornycroft e Barnaby descobriram que na propulsão de mísseis lançados por veículos do tipo *destroyers*, causavam implosões de bolhas e/ou cavidades na água. Essa vibração é atualmente conhecida como cavitação (Lorimer and Mason 1987). Na cavitação, as ondas são transmitidas a partir de uma série de ciclos de compressão e rarefação que afetam as moléculas dos líquidos. Quando a pressão negativa do ciclo de rarefação excede as forças de atração entre as moléculas do líquido, uma cavidade é originada. Este vazio na fase líquida está preenchido por uma pequena quantidade de vapor da solução. Existem muitos milhares dessas bolhas no líquido. Alguns delas até relativamente estáveis, enquanto que outras, se expandem até atingirem um tamanho instável. Isso faz com que ocorra um colapso violento gerando temperaturas de cerca de 5000 K e pressões da ordem de 2,000 atm (Leonelli and Mason 2010; Wang, Cheng et al. 2015). Ao contrário das micro-ondas, o ultrassom é uma onda mecânica e um meio físico (sólido, líquido ou gás) é necessário para o processo de propagação (Horikoshi and Serpone 2013). A frequência de ultrassom é geralmente considerada como cerca de 20 kHz (20.000 Hz, Hertz, ciclo por segundo) e pode ser utilizada para promover reações químicas (Fig. 7).

Figura 7 – Diferentes aplicações para radiação eletromagnética.



Fonte: próprio autor

Recentemente, um grande número de publicações destacou os métodos sonoquímicos como eficazes para síntese de nanopartículas SPMs (Dolores, Raquel et al. 2015; Sivakumar, Nayak et al. 2015). As vantagens incluem: I- sínteses fáceis, verde e não trabalhosas; II- taxas de reação rápidas; III- condições de reação controláveis; e IV- capacidade de preparar NPs com formas uniformes e distribuição de tamanho estreito. Nagaraj Basavegowda et al. (Basavegowda, Mishra et al. 2014) relataram um modo rápido e fácil de sintetizar NPMs pelo método sonoquímico utilizando extrato de *frutescens* como agente redutor. Em outros estudos, demonstrou-se que a utilização de etanol em vez de água como solvente melhorou a morfologia, a estrutura e as propriedades magnéticas das NPMs (Sun and Zeng 2002; Dang, Enomoto et al. 2009). Alguns trabalhos têm relatado que os melhores resultados podem ser obtidos utilizando a co-precipitação combinada ao método sonoquímico (Morel, Nikitenko et al. 2008). Neste procedimento, NPs de Fe_3O_4 com uma distribuição de tamanho estreita (4-8 nm) foram obtidas utilizando ultrassom para fornecer forte agitação durante a adição do agente precipitante (Morel, Nikitenko et al. 2008). Recentemente, a combinação de micro-ondas e ultrassom foi utilizada para fabricação de nanomateriais magnéticos funcionais (Leonelli and Mason 2010). Neste sentido, a combinação entre as micro-ondas e técnicas de ultrassom são uma estratégia confiável e de custo eficaz, proporcionando vantagens em termos de calor e transferência de massa (Leonelli and Mason 2010; Zou, Lin et al. 2012).

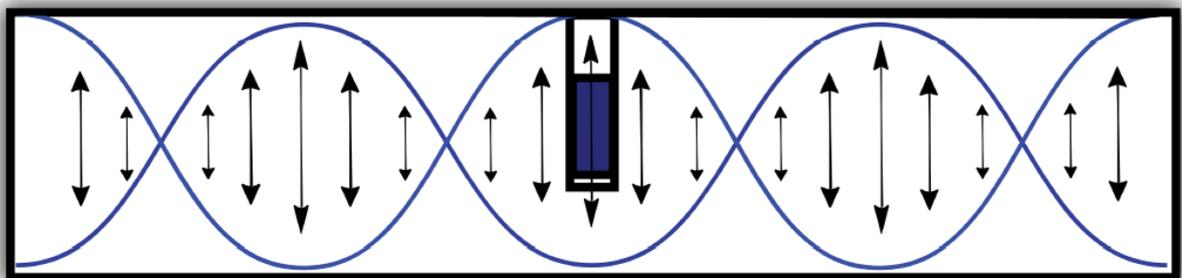
1.3.6 O aquecimento por micro-ondas.

O estudo das micro-ondas teve início com dois cientistas britânicos J. Randall e HA Bota, que no ano de 1940, projetaram uma válvula magnetron para gerar micro-ondas para sistemas de radares. Seis anos mais tarde, Percy Spencer, um engenheiro que trabalhava com magnetrons para a *Raytheon Company*, acidentalmente descobriu o efeito rápido dessas ondas no aquecimento de uma barra de chocolate e depois de algumas provas, sendo feito com outros tipos de alimentos, percebeu que cozinhar com as micro-ondas era viável. O caminho para um novo tipo de fornos domésticos estava aberto (Castro and de Queiroz 2011). No entanto, somente em 1975 que o efeito de aquecimento sobre materiais cerâmicos foi observado, descrito e estudado por Sutton.

O uso do aquecimento por micro-ondas nos processos sintéticos tem crescido bastante recentemente. No espectro eletromagnético, a região de micro-ondas é a faixa de comprimentos de onda de 1mm a 1m e frequências de 30 GHz e 300 MHz (Arruda and

Santelli 1997). O calor produzido através da energia de micro-ondas foi fundamentalmente a primeira técnica de aquecimento depois da descoberta do fogo. A capacidade de certos compostos de transformar rapidamente energia eletromagnética em calor é bastante diferente dos processos habituais que utilizam processos de aquecimento por vias de condução, radiação ou de convecção (Grant and Halstead 1998; Loupy 2006). O uso desta nova tecnologia para a síntese de nanomateriais ganhou bastante atenção dos investigadores em todo o mundo, devido às suas características únicas, tais como curto tempo de reação e aquecimento volumétrico rápido (Horikoshi and Serpone 2013). Alguns autores mostraram que as reações químicas assistidas por micro-ondas são aceleradas entre 10 - 1000 vezes em relação aos métodos convencionais (Strauss and Trainor 1995). Em relação aos nanomateriais, o aquecimento súbito afeta diretamente os processos de crescimento e nucleação do cristal. Neste caso, o aquecimento fornecido através de micro-ondas tende a originar núcleos de maior densidade, formando NPs de menor tamanho (Strauss and Trainor 1995). Além disso, diferentes taxas de aquecimento conduzem à uma cinética de crescimento e nucleação diferenciadas, que pode adicionalmente afetar o tamanho das NPs (Baumgartner, Dey et al. 2013). A Figura 8 ilustra a propagação da radiação de micro-ondas através de um tubo metálico.

Figura 8 – Ressonância das ondas de micro-ondas durante o aquecimento.



Fonte: Figura adaptada

Basicamente, quando as micro-ondas alcançam as extremidades do tubo com comprimento de onda formado por múltiplos de $\frac{1}{2}$ de ondas, elas entram em ressonância. Na frequência de micro-ondas de 2,45 GHz, as mudanças entre mínimos e máximos de ondas ocorrem 2450 milhões de vezes por segundo.

Apesar das inúmeras vantagens apresentadas, a eficiência da tecnologia de micro-ondas no processo de síntese pode ser relativamente baixa de acordo com o solvente utilizado. A explicação para isto se deve ao grau de penetração de micro-ondas em vários solventes. Por exemplo, o grau de penetração em água é 1,8 cm a 25°C, mas pode aumentar para 5,4 cm a 90

°C. No entanto, estes valores diminuem consideravelmente quando existem sais em solução. Dessa forma, o processo pode tornar-se mais eficiente pela a utilização de solventes não polares, tais como benzeno ou tolueno. Estes produtos químicos possuem maior grau de penetração (mais do que 40 cm) à temperatura ambiente.

1.3.6.1 Interações entre as micro-ondas e a matéria

Ondas eletromagnéticas convencionais são formadas por dois componentes, magnéticos e elétricos que se alternam perpendicularmente e viajam a velocidade da luz. Um feixe de micro-ondas que incide sobre uma porção de matéria pode ser refletido, transmitido ou absorvido, dependendo da natureza da substancia. Portanto, no presente contexto de matéria condensada interagindo com micro-ondas, três classes de materiais podem ser definidos (Castro and de Queiroz 2011):

i) Materiais Refletores, que não permitem a penetração da onda eletromagnética; materiais com elétrons livres, como os metais, por exemplo.

ii) Os materiais transparentes, que permitem que a onda se propague por todo o caminho e com baixa atenuação, como Teflon e vidro de sílica, por exemplo.

iii) Materiais absorventes, que transformam a energia eletromagnética em calor, como ocorre com os líquidos dipolares, como a água e os materiais dielétricos ou polares, tais como ferroelétricos com alta permissividade dielétrica.

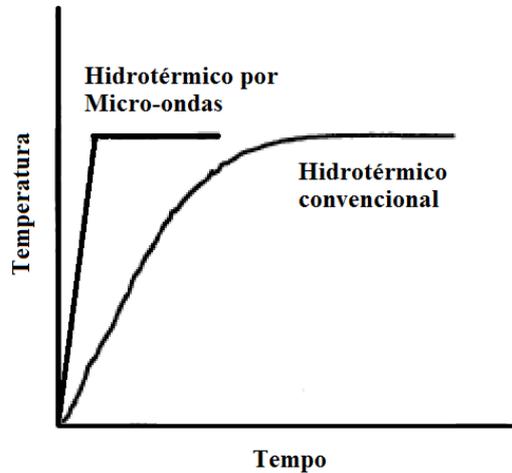
As principais características que distinguem o aquecimento por micro-ondas a partir de métodos convencionais são:

a) Transferência de Energia: No aquecimento convencional a energia é transferida para o material por condução e convecção criando gradientes térmicos. No caso do aquecimento por micro-ondas, a energia é transferida diretamente para o material através de uma interação a nível molecular com o campo eletromagnético. Tem sido argumentado que a forma de transferência de energia é de fato essencial para a síntese de materiais. A profundidade que a radiação atinge varia dependendo do material e outros fatores, tais como as propriedades dielétricas e magnéticas, a frequência e a potência das micro-ondas, a temperatura, a condutividade, o tamanho e a densidade do material (Mascolo, Pei et al. 2013).

b) Aquecimento Rápido: Alguns autores afirmam que as reações químicas, quando assistidas por micro-ondas, são aceleradas entre 10 -1000 vezes em comparação com métodos convencionais. O aquecimento brusco favorecido pelas micro-ondas influi diretamente sobre os sistemas de nucleação e conseqüentemente, sobre o crescimento dos

materiais, visto que, uma elevada taxa de aquecimento tende a formar uma densidade mais elevada de núcleos levando as partículas de tamanho menor, Figura 9 (Mascolo, Pei et al. 2013).

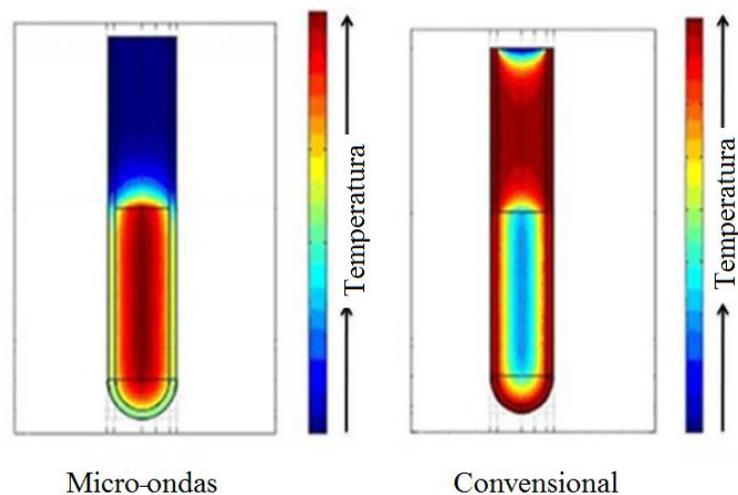
Figura 9 - Diferença entre o aquecimento convencional e o aquecimento por micro-ondas.



Fonte: (Gupta, Sood et al.)

c) Aquecimento seletivo de materiais: as micro-ondas podem ser utilizadas para efetuar o aquecimento seletivo, o que não é possível através da utilização de tratamentos térmicos convencionais (Fig. 10). Dependendo das características do material específico (propriedades dielétricas, tamanho e estrutura) e sua capacidade para acoplar o campo elétrico e / ou magnético das micro-ondas, o aquecimento é localizado em áreas particulares (Gupta, Sood et al.).

Figura 10. Aquecimento seletivo proporcionado pelas micro-ondas. Tubos de ensaio com água.



Fonte: Disponível em: < www.biotage.com/DynPage.aspx?id=22052> . Acesso em 2 Dez de 2013

Existe um aumento na procura de alternativas para a síntese destes materiais, e que proporcionem propriedades superiores quando comparados com aqueles disponíveis a partir de métodos convencionais. Muitas abordagens têm sido utilizadas para preparar nanopartículas magnéticas (Huang, Pen et al. (2008). Contudo, a utilização do forno de micro-ondas para a síntese de nanomateriais tem aumentado o interesse dos pesquisadores devido às suas características únicas, tais como curto tempo de reação, rápido aquecimento volumétrico, economia de energia e aumento abrupto da temperatura.

O aumento abrupto da temperatura se mostra como fator determinante para a formação de nanomateriais com características diferenciadas, haja vista que a diferença na taxa de aquecimento faz com que os sistemas de nucleação e de crescimento ocorram com diferentes cinéticas. Tem sido argumentado que o modo de transferência de energia é um fato crucial para a síntese de materiais (Tevar and Whitacre 2010). A profundidade com que a radiação atinge varia dependendo do material e outros fatores tais como as propriedades dielétricas e magnéticas, a frequência e energia de micro-ondas, temperatura, condutividade, o tamanho e a densidade do material.

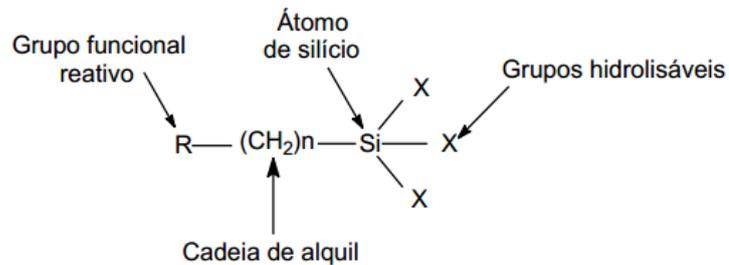
Como no aquecimento de micro-ondas as ondas eletromagnéticas atingem diretamente a ligação química dos átomos, seria de se esperar um tempo de síntese mais curto e uma influência significativa do aquecimento sobre as propriedades das partículas (Loupy and Wiley (2006).

1.4 APTES

Os organossilanos são uma classe de materiais que contêm reatividade orgânica e inorgânica na mesma molécula e pelo menos uma ligação carbono-silício (Si-C). A molécula de organo-silano pode ser representada por XR-Si(OR)_3 , onde X é a fase orgânica, R'(metilo, etilo, isopropilo, ...), R representam um grupamento arilo ou alquilo $(\text{CH}_2)_n$ (com $n = 0, 1$ ou 3) e (OR) é um grupo hidrolizável como alcoxi (metoxi, etoxi ...). Os grupos (OR) podem fornecer à ligação com as fases orgânicas ou inorgânicas [2]. O copolímero APTES (3-aminopropiltrióxissilano) é um exemplo de organossilano com grupos amino (NH_2) terminais. Neste contexto, o APTES se apresenta como um importante agente funcionalizador. As utilizações comerciais deste material são numerosas e incluem várias aplicações como agentes de acoplamento e a aderência, promotores em fibra de vidro, adesivos e selantes, resinas de fundição, e em pré-tratamento para revestimentos, agentes de ligação cruzada [3], de entrega de drogas [4] e biosensores [5].

Nos últimos anos, o co-polímero APTES tem recebido maior atenção devido à possibilidade da sua utilização como agente de funcionalização de diferentes suportes como sílica [6], argila [7] e suportes magnéticos [8]. (HUMANAS), Figura X.

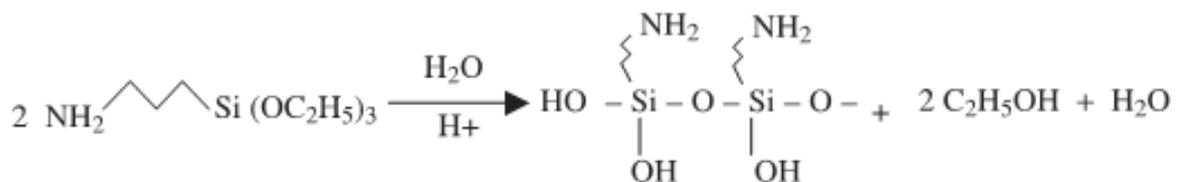
Figura 11 - Figura geral de um agente de acoplamento silano.



Fonte: (Yamaura, Camilo et al. 2004)

Parâmetros experimentais como temperatura, tempo de reação e concentração do silano, exercem uma grande influência na reatividade desse material sobre a superfície dos materiais absorvedores (Yamaura, Camilo et al. 2004). Desse modo, uma breve apresentação do processo de complexação do silano será apresentada, Figura 12.

Figura 12 - Reação simplificada de hidrólise e condensação com produção do polímero silanol.

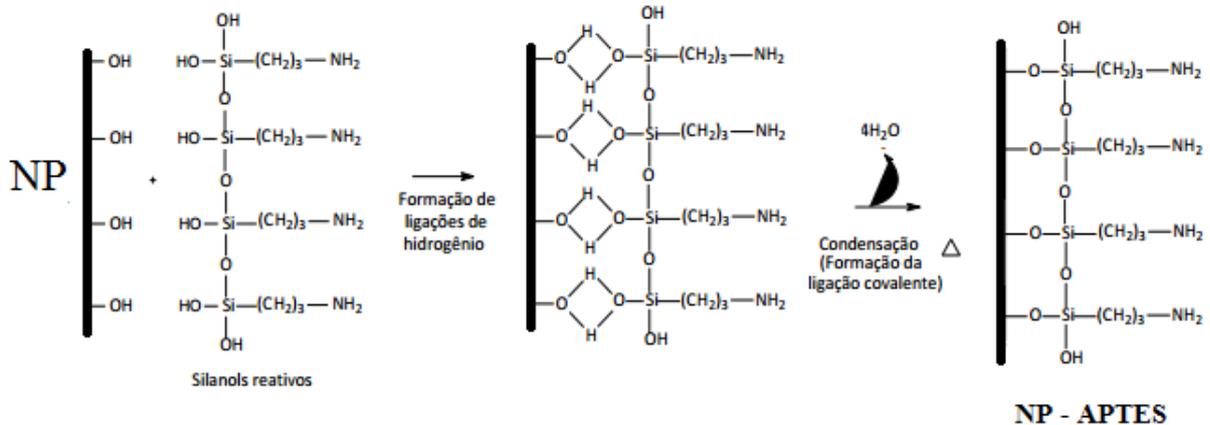


Fonte: (Yamaura, Camilo et al. 2004)

Primeiramente, ocorre o processo de complexação em meio ácido a partir da formação da ligação Si-O-Si, com a saída de grupos etoxilicos. O resultado final desse processo resulta em um organosilano que dispõe de hidroxilas funcionalizantes (silanol).

Os grupos hidroxiláveis presentes neste composto, lhe conferem grande versatilidade e justificam o uso do APTES como um promissor agente para a modificação da superfície de nanopartículas magnéticas. As NPMs por sua vez, também dispõem de grupos (-OH) em sua superfície, capazes de se ligar ao polímero através de reações de desidratação em meio ácido, Figura 13.

Figura 13 - Apresentação do processo de adsorção do APTES sobre a superfície de NPM.



Fonte: (De Berti, Cagnoli et al. 2013)

Após o processo de adsorção, as NPs passam a dispor de grupamentos amina terminais.

Inúmeros trabalhos têm sido publicados utilizando o nanocompósito NP@APTES, como por exemplo: na purificação de DNA (Harifi and Montazer 2015), entrega de drogas (Dang, Dang et al. 2015), imobilização de enzimas (De Berti, Cagnoli et al. 2013) e biossensores (Yang and Jo 2014). Em se tratando de biossensores, o APTES tem sido amplamente utilizado em biossensores baseados em afinidade, porque o grupo silano, pode se ligar firmemente a substratos de silício ou vidro, enquanto que os seus grupos amina, podem formar ligações covalentes com os grupos carboxílicos (grupos funcionais que são comumente encontrados em biomoléculas).

Uma dificuldade encontrada por vários autores quanto à adsorção do APTES, deve-se ao tempo gasto em sua adsorção. Alguns autores apresentam um tempo de reação de até 24 horas para a completa modificação da superfície das NPs.

É necessário o desenvolvimento de métodos capazes de tornar mais eficientes o processo de síntese e modificação da superfície desses nanomateriais magnéticos.

1 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Apresentar o aquecimento por micro-ondas como técnica eficiente para síntese e funcionalização de nanopartículas magnéticas.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter nanopartículas superparamagnéticas de NiFe_2O_4 por via hidrotérmica assistida por micro-ondas.
- Modificar a superfície da magnetita utilizando APTES a partir do aquecimento por micro-ondas;
- Estudar os efeitos do tempo de aquecimento por micro-ondas sobre as propriedades magnéticas e estruturais das nanopartículas sintetizadas neste trabalho;
- Realizar as caracterizações estruturais e morfológicas por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Espectroscopia Mössbauer e na região do Infravermelho (IV);
- Realizar as caracterizações magnéticas pelas curvas de magnetização em função da temperatura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes utilizados

Na síntese das nanopartículas magnéticas, todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e não passaram por qualquer tratamento prévio. A Tabela 1 mostra os reagentes utilizados bem como suas respectivas procedências.

Tabela 1 - Reagentes utilizados com suas respectivas marcas.

Reagentes	Marca
Cloreto de Ferro (III)	Dinâmica
Cloreto de Níquel (II)	Vetec
APTES	Vetec
Hidróxido de Sódio	Cinética Química Ltda.
Ácido Clorídrico	Cinética Química Ltda.
Álcool Etílico	Dinâmica
Tolueno	Dinâmica

Fonte: Próprio autor.

3.1.1 Soluções

As soluções utilizadas nas sínteses das nanopartículas magnéticas foram preparadas a partir da dissolução de seus respectivos precursores metálicos em água destilada.

3.2 Síntese das nanopartículas magnéticas

3.2.1 Síntese da ferrita de Níquel

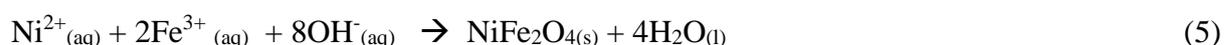
Um sistema reacional foi montado para síntese das nanopartículas utilizando a via de co-precipitação, Figura 14. Soluções contendo sais metálicos de Ni^{2+} e Fe^{3+} foram misturadas, na razão molar de 1:2.

Figura 14 - Sistema reacional constituído de becker e agitador.



Fonte: (Hsu, Chen et al. 2004; Li, Yi et al. 2009).

Para evitar a hidrólise dos sais, foram utilizados a menor quantidade possível de água para a dissolução, seguido da adição de 2 a 3 gotas de HCl 5%. As misturas aquosas foram aquecidas a 70 °C por 20 minutos adicionando, em seguida e sob vigorosa agitação, 20 mL de NH₄OH, gota a gota, para formar um precipitado coloidal, segundo a Reação 1 balanceada.

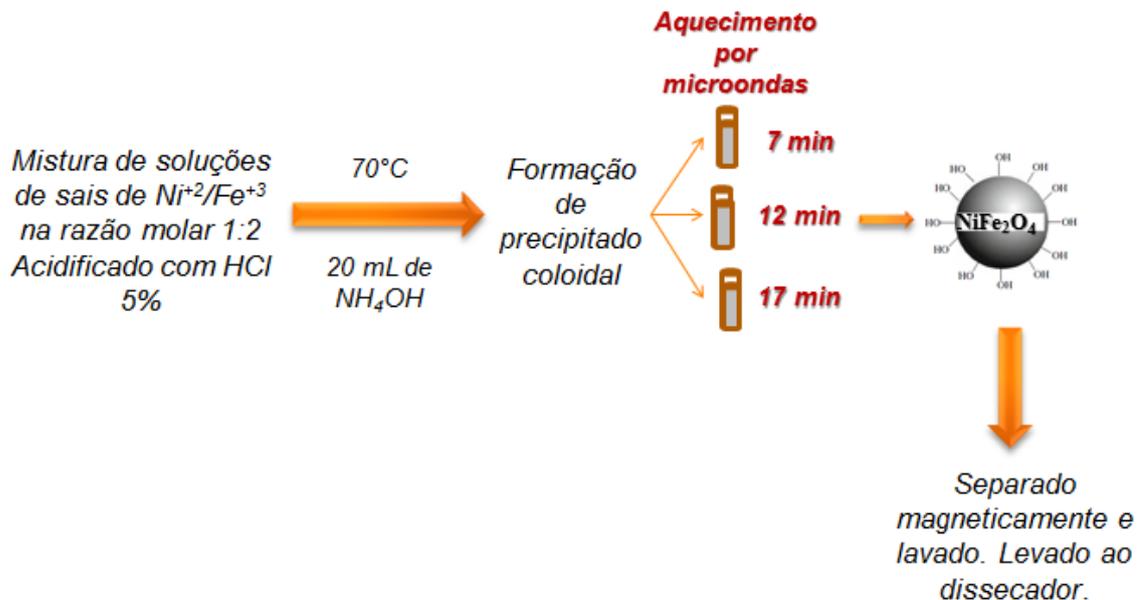


O precipitado foi levado ao aquecimento por micro-ondas. Inicialmente, varias rampas de aquecimento foram testadas a fim de encontrar as condições ideais para a síntese, levando-se em consideração a formação da fase com boa cristalinidade.

As amostras foram submetidas ao aquecimento a temperatura de 160 °C por três diferentes tempos: 7 min, 12 min e 17 min, a fim de se determinar a influência do tempo de aquecimento sobre as propriedades magnéticas e estruturais desse material. Todas as reações hidrotermais assistidas por micro-ondas foram realizadas num sistema de aceleração de micro-ondas, MARS-5 (CEM, USA). O sistema operou na frequência de 2,45 GHz e com potência de 200 W. Realizado o procedimento de síntese, foi obtido um precipitado cristalino e que apresentava comportamento magnético. O precipitado foi separado magneticamente e

lavado várias vezes com água destilada até que o pH solução se tornasse neutro. Finalmente, as nanopartículas magnéticas foram postas no dissecador. A Figura 15 apresenta o fluxograma que relata as etapas na preparação das nanopartículas magnéticas bem como suas condições.

Figura 15 - Fluxograma de preparação das nanopartículas magnéticas sintetizadas neste trabalho.



Fonte: Próprio autor.

3.2.2 Síntese da magnetita

Um sistema reacional foi montado conforme a Figura 14. Foram misturados sais contendo os íons Fe^{+2} e Fe^{+3} na proporção 1: 2 e adicionados 20 mL de NH_4OH , gota a gota, conforme a reação:



O sistema foi mantido a temperatura de 55 °C e sob agitação constante durante 20 minutos. Foi utilizada atmosfera inerte durante todo o processo, haja vista a magnetita oxidar facilmente na presença de oxigênio:



3.3 Caracterização das nanopartículas magnéticas

3.3.1 Difração de raios-x

As análises de DRX foram realizadas em um aparelho Rigaku do laboratório de física da UFC, equipado com tubo de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), utilizando voltagem de 40kV sob corrente de 25mA (Departamento de Física – UFC). Para a realização das análises, as amostras em pó foram acomodadas no porta-amostra e os difratogramas foram coletados em uma faixa ($20^\circ - 120^\circ$), com passo de 0.02° . Adicionalmente, os valores de tamanho de partícula, parâmetros de rede, concentração das fases obtidas e os gráficos de Williamson-Hall foram calculados a partir do tratamento matemático dos difratogramas obtidos através do refinamento de estruturas cristalinas utilizando o Método de Rietveld.

3.3.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer para as amostras sintetizadas foram obtidos em um aparelho da marca FAST (ConTec) Mössbauer Systems, na geometria de transmissão (Departamento de Engenharia dos materiais – UFC). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (300K), com 2 mg/cm^2 de amostra pulverizada, utilizando uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de Ródio. O programa NORMOS (escrito por R. A. Brand e distribuído por Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Alemanha) foi utilizado para realizar os ajustes dos sítios de ferro na estrutura de espinélio e para a determinação dos parâmetros hiperfinos. Vale ressaltar que todos os valores de deslocamento isomérico foram relativos ao ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$).

3.3.3 Curvas de Magnetização

As medidas magnéticas foram obtidas a temperatura ambiente e a 5K utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) da marca *Cryogenic* 5 Tesla VSM system, com campo magnético de até 5 Tesla e faixa de temperatura de 2 a 300 K (Departamento de Física da Universidade de Santiago do Chile – USACH). Este, por sua vez, foi previamente calibrado usando um fio de Níquel puro. Posteriormente, realizou-se a medição da massa de cada amostra para avaliar as propriedades magnéticas e seu resultado foi mostrado em emu/g.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises foram realizadas em microscópio da marca Jeol modelo JEM-1011 (operando com tensão de aceleração igual a 100 kV e equipado com uma câmera CCD ORIUS 831 da marca Gatan. A preparação das amostras para a obtenção das imagens ocorreu a partir do gotejamento de uma solução contendo os nanocristais a serem analisados, sobre grades de carbono revestidas com cobre. Após a deposição, as amostras foram secadas a uma temperatura de 60°C durante a noite antes da obtenção das imagens.

3.3.5 Espectroscopia de Adsorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os dados de Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) foram obtidos em um aparelho Espectrômetro Perkin Elmer FTIR (Departamento de Química Orgânica e Inorgânica – UFC). Para a realização das medidas, as amostras foram previamente diluídas em KBr e então, os espectros foram coletados na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} .

3.3.6 Análise Termogravimétrica - TG

As análises térmicas das nanopartículas magnéticas foram obtidas utilizando um equipamento METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851 (Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT) / Departamento de Química Orgânica e Inorgânica – UFC), numa faixa de temperatura de 50 a 800°C, com razão de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min, cadinho de alumínio e massa de amostra de 10 mg.

3.4 Modificação na superfície da nanopartícula.

3.4.1 Adsorção do APTES

A magnetita sintetizada neste trabalho sofreu um processo de adsorção química utilizando APTES (3-aminopropiltriétoxissilano). Neste procedimento, 65,5 mg de material foram solubilizados em um erlenmeyer utilizando 10 mL de etanol e 20 mL de tolueno. Com o auxílio de uma pipeta microanalítica, 70 μL de APTES foram adicionados. O sistema reacional foi levado ao aquecimento por micro-ondas, a uma temperatura de 70 °C por 5 minutos, sob agitação magnética.

3.4.2 Adsorção do APTES com ultrassom

Ao procedimento anterior, foi adicionada uma etapa de ultrassom na adsorção da magnetita, a fim de se estudar a influência dessa técnica na eficiência do processo de adsorção do APTES. O sistema reacional sofreu algumas alterações, como a substituição do erlemayer por tubo de ensaio durante o aquecimento por micro-ondas. A amostra permaneceu sob ultrasonicação por 15 minutos a temperatura de 80 °C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação das condições de síntese para a ferrita de Níquel

O método de síntese hidrotérmica quando utilizado para síntese de ferritas mistas, ou ferrita de metais onde o cátion 2+ seja Ba, Mg, Mn, Zn, Ni, Co; não fornece energia suficiente para formação do precipitado cristalino, necessitando então, um aumento de temperatura. Os métodos convencionais de aquecimento, que usam energia no espectro do infravermelho, necessitam de horas de aquecimento e elevadas temperaturas para conseguir a síntese desses materiais, haja vista que a energia térmica atinge a superfície do material e penetra ao seu interior através de processos de condução e convecção (Hsu, Chen et al. 2004; Li, Yi et al. 2009).

Neste trabalho, procurou-se obter a rota mais eficiente para a síntese de nanopartículas de NiFe_2O_4 , que utilize o menor tempo de aquecimento e a menor temperatura (Tabela 2). Na busca pela menor temperatura, os precipitados coloidais obtidos na síntese hidrotérmica, foram adicionados a tubos de ensaio e submetidos a aquecimento nas temperaturas de 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C e 220 °C, no intervalo de tempo de 7 minutos para cada temperatura. A temperatura mais adequada foi de 160 °C. Inúmeros problemas foram identificados na tentativa de atingir temperaturas acima de 140°C, como reportados na Tabela 2.

Tabela 2 – Rampas testadas para determinação da temperatura ideal de síntese das NPs.

Nº	Amostra	Procedimento	Observação	Tamanho do cristal (nm)
1	NiFe ₂ O ₄	Aquecimento até 220 °C.	Vazamento do solvente	11,0
2	NiFe ₂ O ₄	Aplicação da rampa: 100 °C/ 2 min 150 °C/ 2 min 220 °C/ 2 min	Vazamento do solvente	10,0
3	NiFe ₂ O ₄	Aquecimento até 80 °C, seguido de rampa: 60 °C/ 2min 90 °C/ 2min 130 °C/ 2min 170 °C/ 2min 220 °C/ 2min	Vazamento do solvente	-
4	NiFe ₂ O ₄	Aquecimento até 125 °C e uso de rampa até 150 °C	Vazamento do solvente	-
5	NiFe ₂ O ₄	Aquecimento até 120 °C	Vazamento do solvente	-

Fonte: Próprio autor.

Um dos principais problemas observados foi o vazamento do solvente com extravasamento do soluto, devido ao aumento de pressão no interior do tubo de ensaio causado pelo aumento brusco de temperatura característico do aquecimento por micro-ondas, como podemos ver nas tentativas de número (Nº) 1 a 5. A Tabela 3 mostra a rampa de aquecimento utilizada neste trabalho. Com a utilização desta rampa, foi possível vencer os obstáculos explicitados anteriormente, como o vazamento do solvente e o extravasamento do soluto. A rampa consiste em atingir rapidamente a temperatura de 80 °C, logo abaixo do ponto de ebulição da água, permanecendo por 30 s, depois subindo até 100 °C, permanecendo por mais 30 s e assim, respectivamente, até atingir a temperatura de 160 °C.

Tabela 3 - Rampa de aquecimento.

Estágio	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Pressão (psi)	Potência (W)	Agitação magnética
1	80	00: 30	250	200	Não
2	100	00: 30	250	200	Não
3	130	00: 30	250	200	Não
4	150	00: 30	250	200	Não
5	160	-	250	200	Não

Fonte: Próprio autor.

4.2 Difração de Raio-X

4.2.1 *Influência do tempo de aquecimento por micro-ondas*

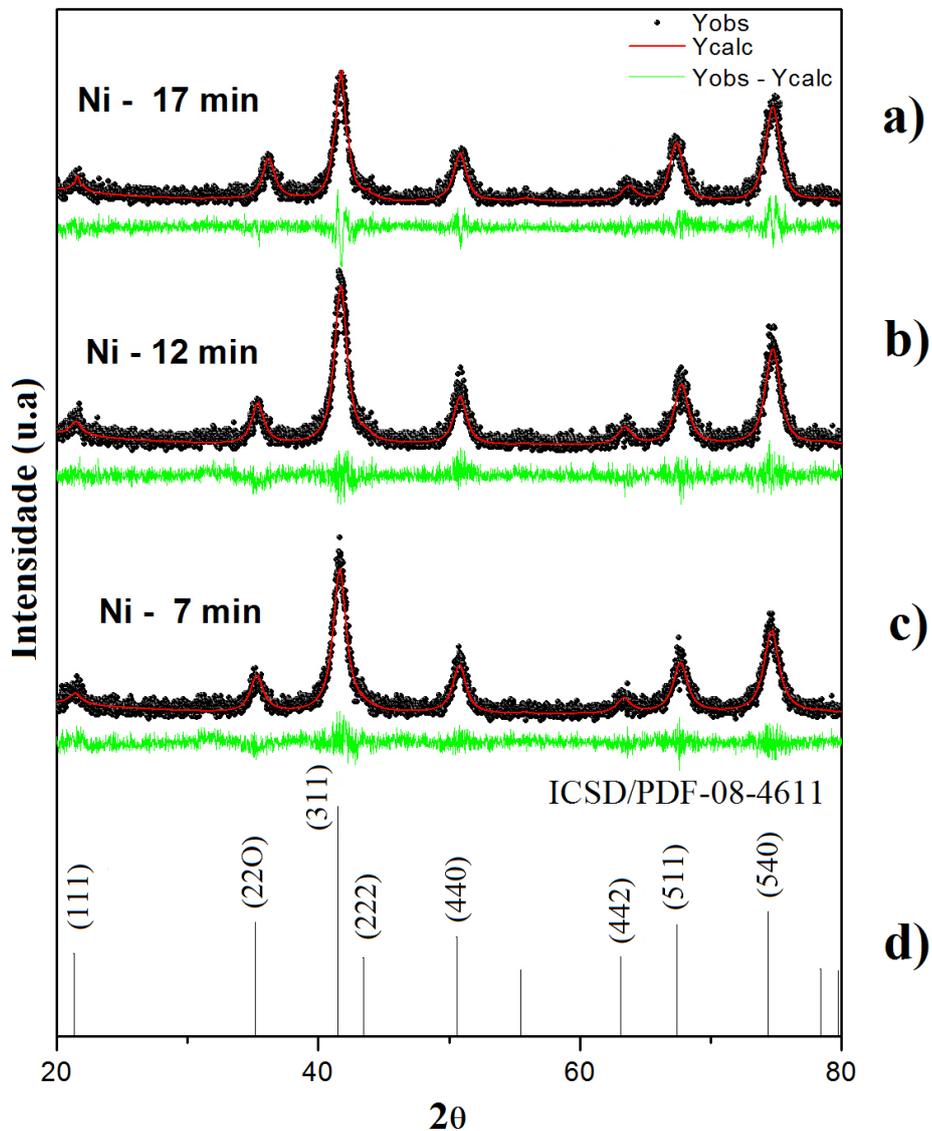
Após ser determinada a rampa de aquecimento mais adequada (Tabela 3), objetivando apresentar um processo de síntese eficiente, levando-se em consideração, dentre outros fatores, a menor temperatura, deu-se início ao estudo da influência do tempo de aquecimento sobre as propriedades magnéticas e estruturais dessas amostras.

A Figura 16 mostra o DRX das amostras submetidas a três tempos diferentes de aquecimento: 7 , 12 e 17 minutos, mantida constante a temperatura em 160 °C. Os pontos pretos representam os valores experimentais obtidos do espalhamento de raio-X. A linha vermelha representa o valor calculado, ou seja, uma função perfil que melhor se ajuste aos dados experimentais. Nesta função, estão inseridos os parâmetros instrumentais e estruturais. O objetivo do refinamento é fazer a convolução das duas funções comparando os valores obtidos experimentalmente com um valor padrão. Os padrões de difração mostraram que todos os picos de reflexão (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (440) podem ser indexados para a estrutura cúbica das ferritas (JCPDS # 08-4611) (Fig. 16d), com grupo espacial Fd3M (Barreto, Santiago et al. 2011) e está presente em todas as amostras, indicando a formação da estrutura espinélio. Os dados estruturais provenientes do DRX foram tratados com o auxílio do programa DBWTools versão 2.3 (Bleicher, Sasaki et al. 2000) através do método de Rietveld, onde refinou-se todas as amostras sintetizadas. O refinamento mostrou que foi obtido a fase cristalina para todas as amostras com 100% de pureza. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado usando a equação de Scherrer (9), que relaciona o tamanho do cristalito com a largura a meia altura do pico de difração (Braga, Vasconcelos et al. 2010).

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (9)$$

onde t é o tamanho médio de cristalito em angstroms, λ é o comprimento de onda de raio - X (1,5406 Å) e θ_B é o ângulo de Bragg. O alargamento do pico (B) é obtido a partir da metade da largura da altura do pico de difração.

Figura 16 - DRX das nanopartículas magnéticas a 160 ° C em três diferentes tempos de aquecimento (amostras a) NiFe₂O₄-7 min, b) NiFe₂O₄-12 min, c) NiFe₂O₄-17 min), d) microficha.

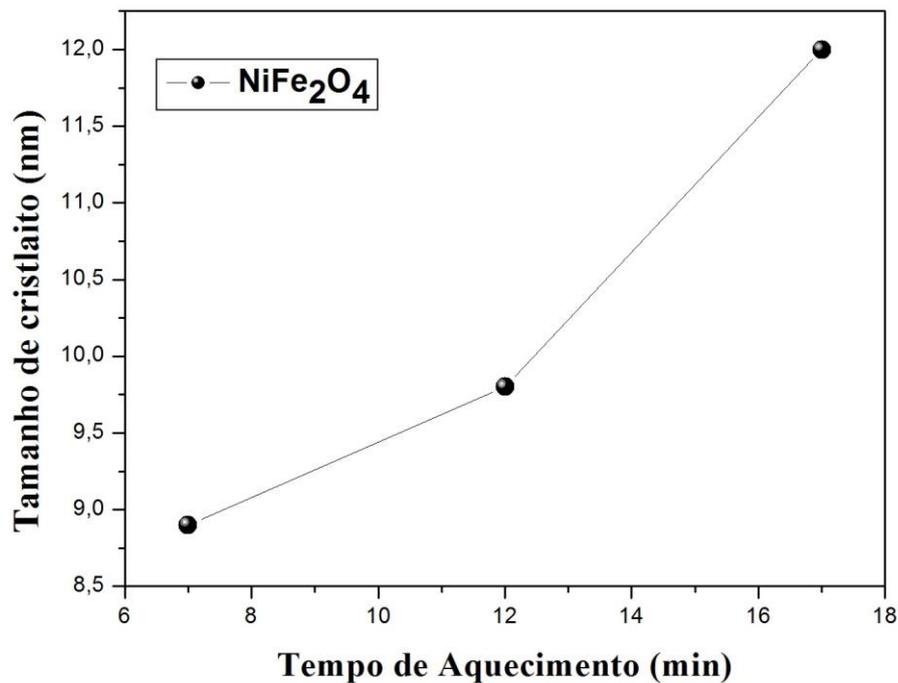


Fonte: Próprio autor.

Uma medida da largura de um pico de difração no ponto onde a intensidade cai para metade do seu valor máximo é chamado "largura a meia altura". Essa largura é o

resultado de uma função de distribuição de uma medida e está relacionada com a contribuição dos vários cristais na direção daquela reflexão (Vanin, Santana et al. 2004). Os valores encontrados para o tamanho do cristalito, segundo a equação de Scherrer, foram de 8,9, 9,8 e 12 nm, para às amostras de Ni-7min, Ni-12min e Ni-17 min, respectivamente. Figura 17 apresenta o gráfico de tamanho de cristalino obtido pela equação de Scherrer *versus* tempo de aquecimento por micro-ondas.

Figura 17 - Gráfico de tamanho de cristalito versus tempo de aquecimento por micro-ondas.



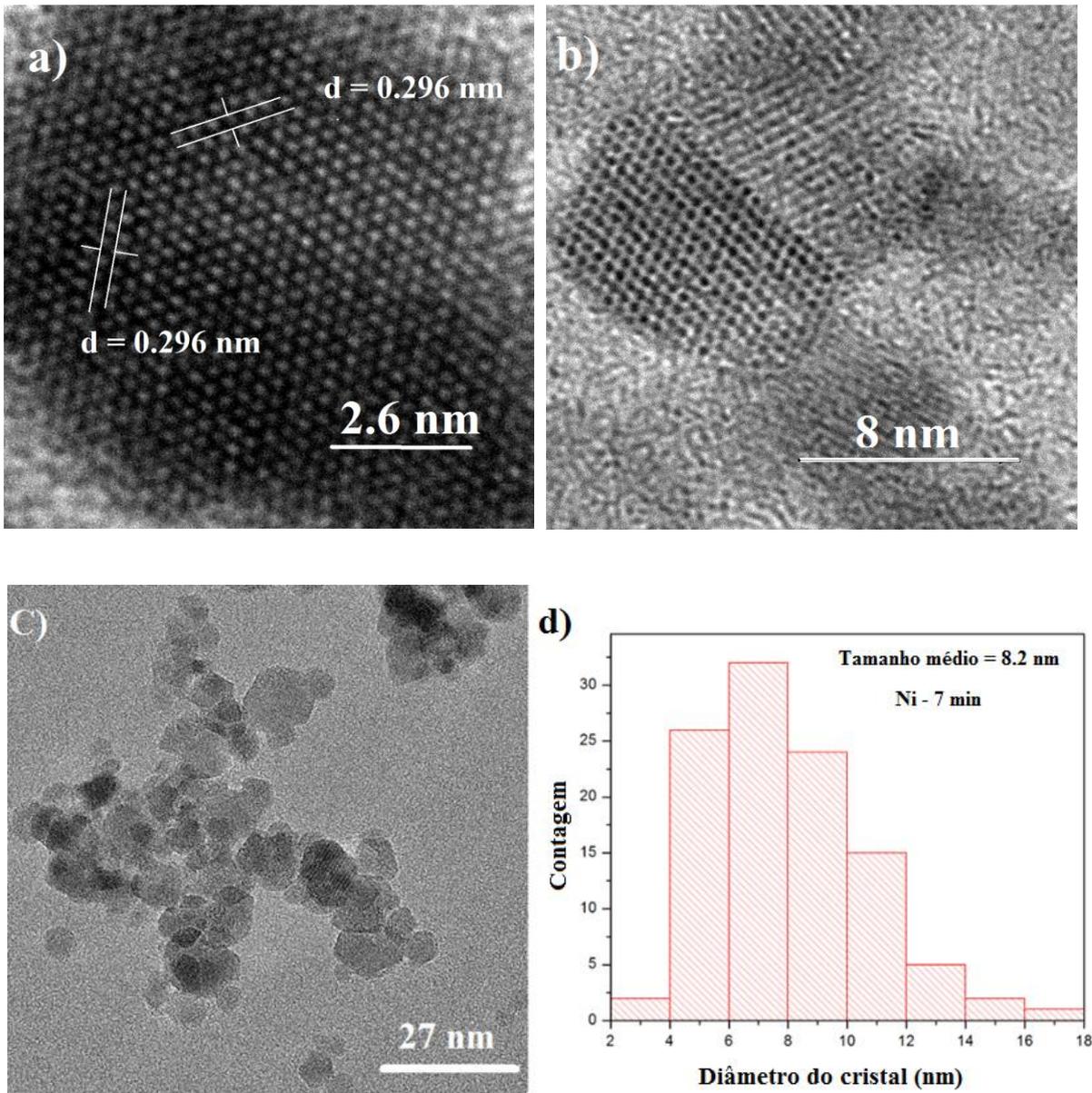
Fonte: Próprio autor.

A partir desses resultados, podemos perceber que o aumento na temperatura de síntese produziu um aumento do tamanho do cristal, isso acontece, uma vez que provoca uma maior difusão de material para formação de partículas maiores. Assim, podemos concluir que o aumento do tempo de aquecimento causou um aumento no tamanho de cristal para todas as amostras.

Na Figura 16 é possível identificar picos bem definidos, sugerindo uma boa cristalinidade das nanopartículas. Não foi identificado o aumento de um pico de difração em relação ao outro em nenhuma das amostras e isso sugere que não há indícios de crescimento

preferencial de um plano cristalográfico em relação a outro (Rietveld 1967). Figura 18 apresenta a micrografia de transmissão para a nanopartícula de NiFe_2O_4 -7 min.

Figura 18 - MET da amostra de Ni-7min: (a) medição do afastamento entre os planos atômicos para a ferrita de NiFe_2O_4 . (b) arranjo dos planos atômicos formando uma estrutura típica de ferrita cúbica. (c) estado de aglomeração das nanopartículas magnéticas. (d) histograma para o tamanho médio de partícula.



Fonte: Próprio autor.

A partir dos resultados obtidos foi possível relacionar esses valores com as distâncias medidas a partir das imagens de MET (Fig. 18a) e indexá-los como sendo o plano (220) da família de planos das NP de Níquel (Fig. 16a). O valor calculado foi de 0.296 nm.

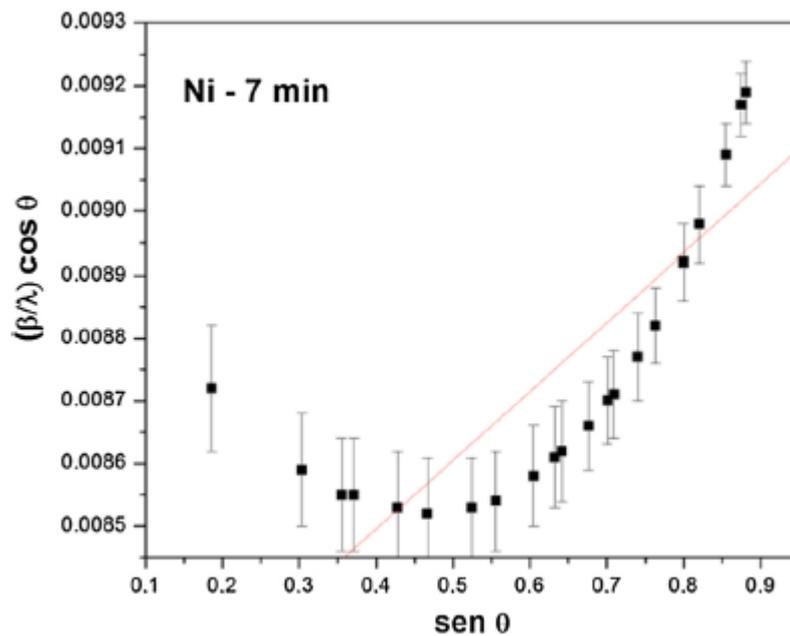
Na estrutura de espinel das ferritas, a intensidade integrada da reflexão (220) depende exclusivamente dos cátions que ocupam os sítios tetraédricos (Thomas, Shinde et al. 2012). Na Figura 18b, é possível ver a disposição dos planos atômicos que formam uma estrutura de morfologia cúbica, isso evidencia o alto grau de cristalinidade da amostra.

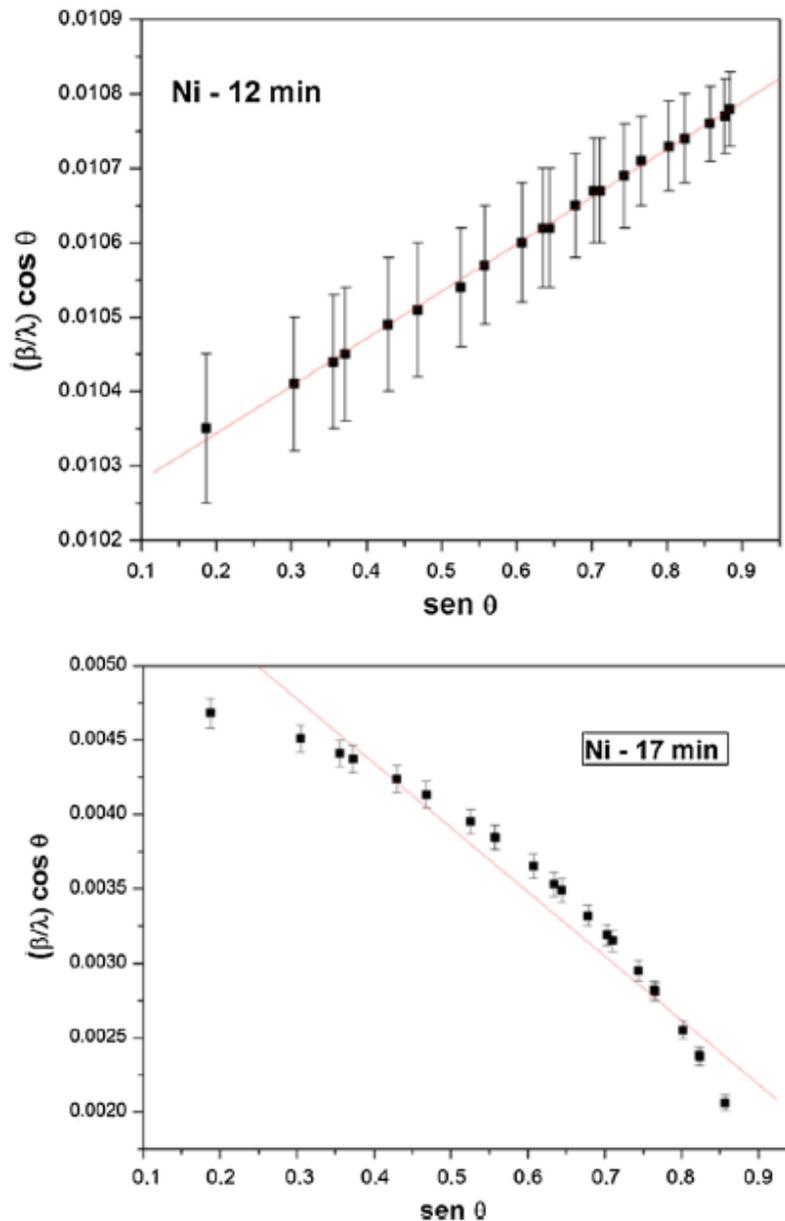
A medida dos espaçamentos entre os planos atômicos foi calculada segundo a Equação 10 (Azároff 1968).

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (10)$$

O crescimento de um cristal ou a síntese de um material cristalino podem provocar microdeformações no material, gerando assim variações nos parâmetros de rede da célula unitária desse composto. A Figura 19 apresenta o gráfico de Williamson -Hall para três amostras sintetizadas neste trabalho (Williamson and Hall 1953).

Figura 19 - Gráfico de Williamson-hall para as amostras.





Fonte: Próprio autor.

Este método é usado para extrair os parâmetros estruturais, tais como micro-deformação (declive da linha), o tamanho do cristal, a partir do coeficiente linear da reta (Fit) e as suas homogeneidades obtidas das larguras angulares dos picos de difração representados pela Equação 11.

$$\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \text{sen } \theta \quad (11)$$

onde β é a largura a meia altura do pico de difração (FWHM), λ é o comprimento de onda de raios-x, em que k é uma constante (valor igual a 1), o qual determina a forma do ponto de entrelaçamento recíproco, D é o tamanho médio do cristalito e ε é a microdeformação.

O gráfico para amostra Ni-7 min (Fig. 19a) apresentou inclinação para baixo e depois para cima, indicando contração e expansão da rede cristalina, respectivamente. Enquanto que Ni-12 min apresentou um padrão linear, indicando que a amostra é homogênea, ou seja, apresenta cristais de mesmo tamanho. A inclinação positiva da reta indica expansão da rede cristalina (microdeformação positiva). A amostra Ni-17 min apresentou inclinação para baixo (microdeformação negativa), indicando contração na rede cristalina. A perda da homogeneidade dessa amostra é devida a ausência de padrão linear (Williamson e Hall 1953). O tamanho de cristalito e valores de microdeformação foram calculados e são apresentados na Tabela 3. Em geral, os valores do tamanho dos cristalitos obtidos por Scherrer e WH foram muito próximos. No entanto, não foi possível obter os resultados de tamanho de cristalino de Ni-7 min, devido a esta amostra apresentar um valor muito alto de microdeformação. Na Tabela 3, são apresentados os parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento. Os parâmetros de rede a, b e c são iguais, haja vista que o composto apresenta simetria cúbica.

Tabela 3 - Tamanhos médios de cristalito e percentual de micro-deformação obtido por Scherrer e Williamson-Hall (WH).

Amostras	Tamanho médio de cristalito		Parâmetros de rede (Å) a=b=c	RWP (%)	Microdeformação (%)
	Scherrer	W-H			
	Ni - 7 min	8.9	-	8.3434	14
Ni - 12 min	9.8	9.8	8.3439	12	0.02
Ni - 17 min	12.0	15.0	8.3555	16	0.17

Fonte: Próprio autor.

Durante a revisão bibliográfica, foram mostradas as principais diferenças entre o aquecimento por micro-ondas e os métodos convencionais. Uma diferença marcante apresentada foi justamente o aquecimento brusco promovido pela radiação de micro-ondas. Foram discutidos ainda, quais seriam as possíveis implicações desse aquecimento diferenciado, sobre as propriedades físicas dos materiais sintetizados, devido ao processo diferenciado de crescimento do cristal em condições adversas.

Para a síntese das ferritas de Níquel sintetizadas neste trabalho, foram gastos dois minutos para alcançar a temperatura de síntese de 160 °C. Nestas condições, a primeira dedução a partir dos resultados da Tabela 3, é que cristais com pequeno valor de cristalito foram obtidos. Isso se deve em função da elevada taxa de aquecimento que faz com que os regimes de nucleação e crescimento não sejam favorecidos, devido à diminuição do tempo. Como resultado, temos a diminuição do tamanho dos cristais e o aumento de sua densidade.

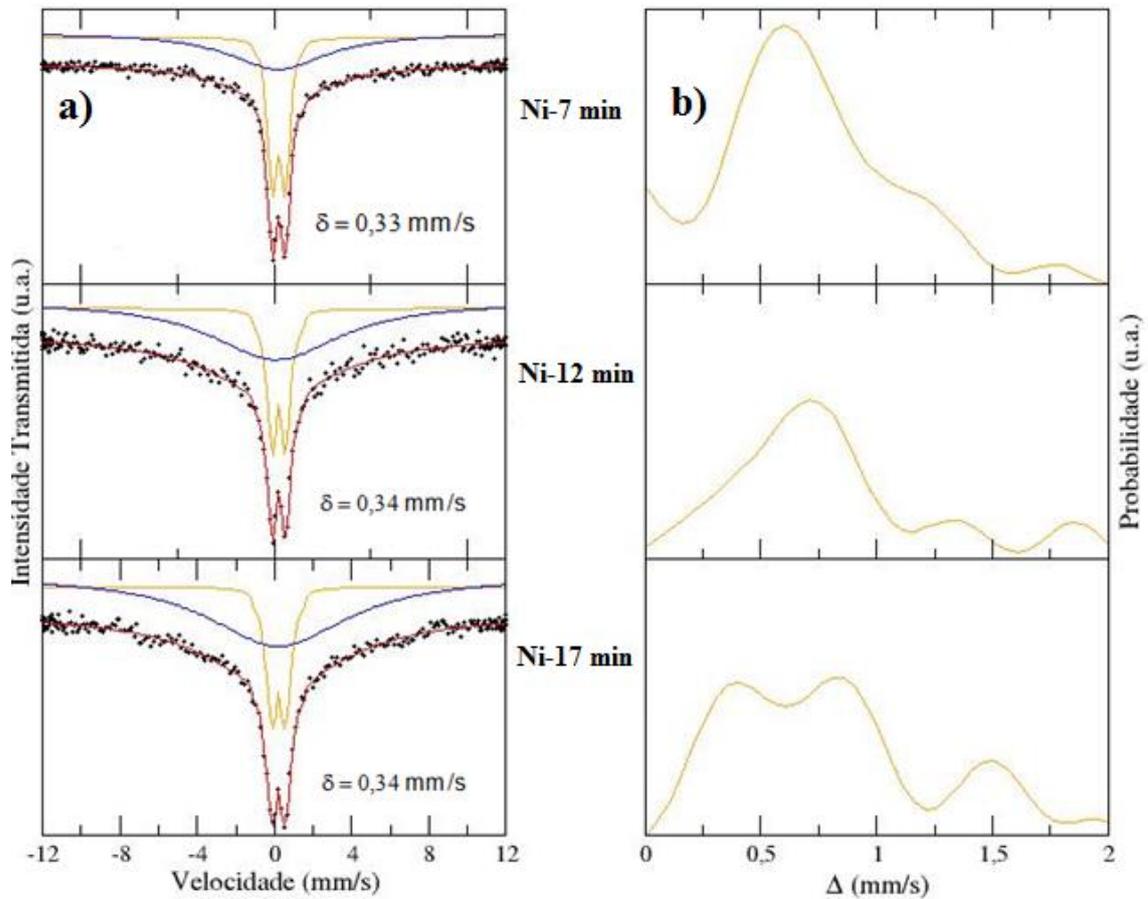
A amostra sintetizada em menor tempo (7 min) apresentou o menor tamanho de cristalito, em relação às outras amostras, porém com maior valor de micro-deformação. Essa maior desordem na rede cristalina evidenciada pela micro-deformação, deve-se provavelmente, ao menor tempo disponível para a maturação dos pequenos núcleos que se formam durante o aquecimento. Para esta amostra, o valor do tamanho de cristalito permanece praticamente inalterado até os 12 minutos de aquecimento (Fig. 17), e isso sugere, que a energia térmica fornecida ao material, estava sendo utilizada para homogeneizá-la, fazendo com que os átomos desse material ocupassem uma posição de maior equilíbrio termodinâmico. O gráfico de Williamson-Hall apresentado na Figura 19b mostra justamente a diminuição da microdeformação existente entre a NP sintetizada a 7 min e a amostra sintetizada a 12 min.

Uma nova medição do tamanho do cristal foi efetuada aos 17 minutos de aquecimento (Tab. 3), e verificou-se um pequeno aumento no tamanho do cristalito, de acordo com a equação de Scherrer (9).

4.3 Espectroscopia Mössbauer

Figura 20a mostra o espectro Mössbauer das amostras sintetizadas neste trabalho. Os valores da distribuição de probabilidade para a interação de quadrupolo (Δ) são mostrados ao lado de cada um dos gráficos (Fig - 20b). Os dados experimentais estão representados por pontos pretos, ao passo que a linha vermelha indica o ajuste efetuado com o auxílio do programa NORMOS. As linhas amarelas e azuis representam sub-espectros. Dois sub-espectros podem ser observados para cada amostra, indicando a ocupação de ferro em dois ambientes químicos diferentes.

Figura 20 - Espectro Mössbauer para as NPs Magnéticas.



Fonte: Próprio autor.

Um dubleto foi observado para todas as amostras e pode ser atribuído à ocupação de íons Fe^{+3} em partículas de dimensões extremamente pequenas que apresentam fenômeno de relaxamento superparamagnético (Amer, Meaz et al. 2005). Este padrão pode ser atribuído ao colapso do ordenamento de caracteres superparamagnéticos evidenciado para todas as amostras (Wang and Li 2001). Os valores para a interação quadrupolo foram apresentados na Figura 20 (a). Os valores dos desvios isoméricos foram 0,33 e 0,34 mm/s. De acordo com a literatura (Dickson and Berry 1986), os valores na faixa de 0,1-0,6 mm/s em relação ao Fe são consistentes com o estado de oxidação Fe^{+3} com configuração de alto spin. Um deslocamento positivo indica que a densidade de elétrons “s” no núcleo torna-se mais protegido devido a maior número de elétrons de em subníveis “d” (Gibb 1994).

Em relação aos dubletos, não foi identificado variação das intensidades de um pico em relação ao outro e isso significa que o tempo de aquecimento não alterou a estrutura e não privilegiaram alguma direção cristalográfica das NPs, e que os cátions Fe^{+3} possuem

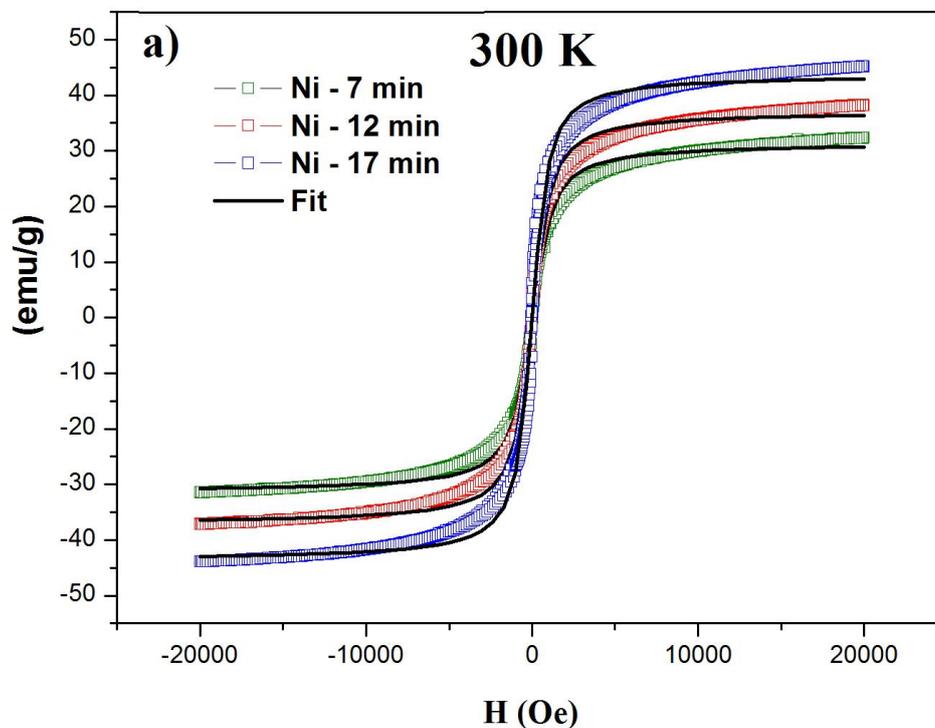
distribuição homogênea no material. Esses resultados são concordantes com os resultados obtidos do DRX (Fig. 16).

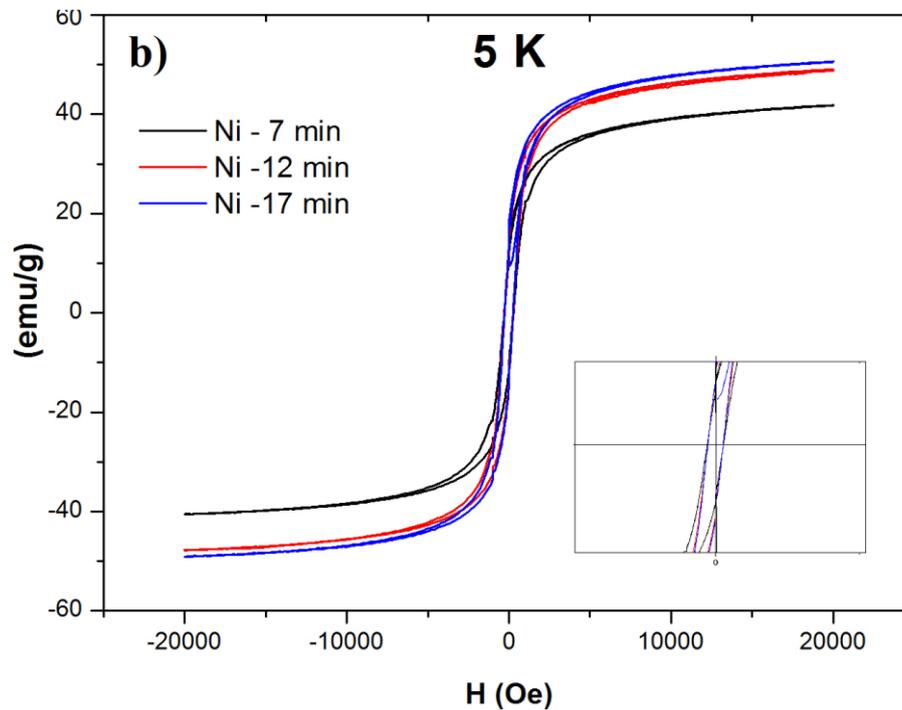
Na Figura 20 (b), são apresentados os gráficos com a distribuição das probabilidades em relação à ocupação dos íons Fe^{+3} para cada uma das amostras. As amostras de Ni-7 min apresentaram uma distribuição de probabilidade em torno de uma única área de concentração. Isso significa que os cátions de ferro se encontram em um único ambiente químico e que essa amostra apresenta uma homogeneidade em sua composição. Esse comportamento começa a desaparecer com o passar do tempo à medida que a amostra vai recebendo mais energia térmica, como podemos ver para a amostra Ni-12 min. Após 17 minutos de aquecimento, podemos perceber que os íons Fe^{+3} podem ocupar três ambientes químicos.

4.4 Curvas de Magnetização

A Figura 21 mostra as curvas de magnetização utilizadas para investigar as propriedades magnéticas das NPs. Elas foram obtidas nas temperaturas de 5 K e 300 K.

Figura 21 – Curvas de Magnetização para as amostras. a) 300K. b) 5K





Fonte: Próprio autor.

Os momentos magnéticos das nanopartículas saturam-se rapidamente na presença de um campo magnético externamente aplicado. O campo magnético aplicado variou de 20000 Oe para -20000 Oe. As amostras não apresentaram magnetização remanescente (H_r) nem coercividade (H_c) na ausência de campo magnético e isso indica comportamento superparamagnético, Figura 21. Isto significa que as nanopartículas têm essencialmente domínios simples e que estas podem ser veículos de componentes ideais para liberação controlada pelo campo magnético de agentes terapêuticos (Cullity and Graham 2011).

Não foi observado histerese nas curvas traçadas a 300 K (Figura 21a) e esta é a assinatura característica de nanopartículas superparamagnéticas (Knobel, Nunes et al. 2008). Dado um conjunto de nanopartículas magnéticas (NPM), com monodomínio não interagente com o momento magnético μ e uniformemente distribuído com anisotropia constante negligenciável ($K \approx 0$), é possível calcular a magnetização por meio da função de Langevin (Cullity and Graham 2011). Os valores são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Magnetização de saturação (Williamson and Hall), Magnetização remanescente (Mr) e coercividade (Hc).

Amostras	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc
T = 300 K			
Ni – 7min	31,5	-	-
Ni – 12 min	38,3	-	-
Ni – 17 min	45,1	-	-
T = 5 K			
Ni – 7min	40,9	12,0	0,03
Ni – 12 min	48,0	15,0	0,03
Ni – 17 min	49,4	18,4	0,03

Fonte: Próprio autor.

Podemos perceber que a magnetização de saturação aumenta com o aumento do tamanho dos cristais. Isto é devido ao fenômeno que ocorre sobre a superfície. Efeitos de superfície são devidos, à falta de simetria de translação nos limites exteriores de uma partícula, o reduzido número de coordenação e as taxas de ligações magnéticas quebradas dos átomos da superfície. De modo geral, existe uma região de aproximadamente 1nm sobre a superfície que não têm fenômeno magnético, isto é, os elétrons não estão alinhados em favor de um campo magnético aplicado. Com o aumento do tamanho de partícula o valor da relação superfície/volume diminui, assim, amostras sintetizadas a altas temperaturas terão um largo tamanho de distribuição consistindo em cristais com multi-domínios, resultando em um ganho de magnetismo (Freire, Ribeiro et al. 2013).

A partir das curvas de magnetização obtidas a 5 K (Fig. 21b), observa-se o aparecimento de histerese na curva, resultando em valores de Ms e Hc diferentes de zero. A perda do comportamento superparamagnético para todas as amostras pela diminuição da temperatura pode ser descrita pela Equação do Tempo de Relaxamento (equação 13).

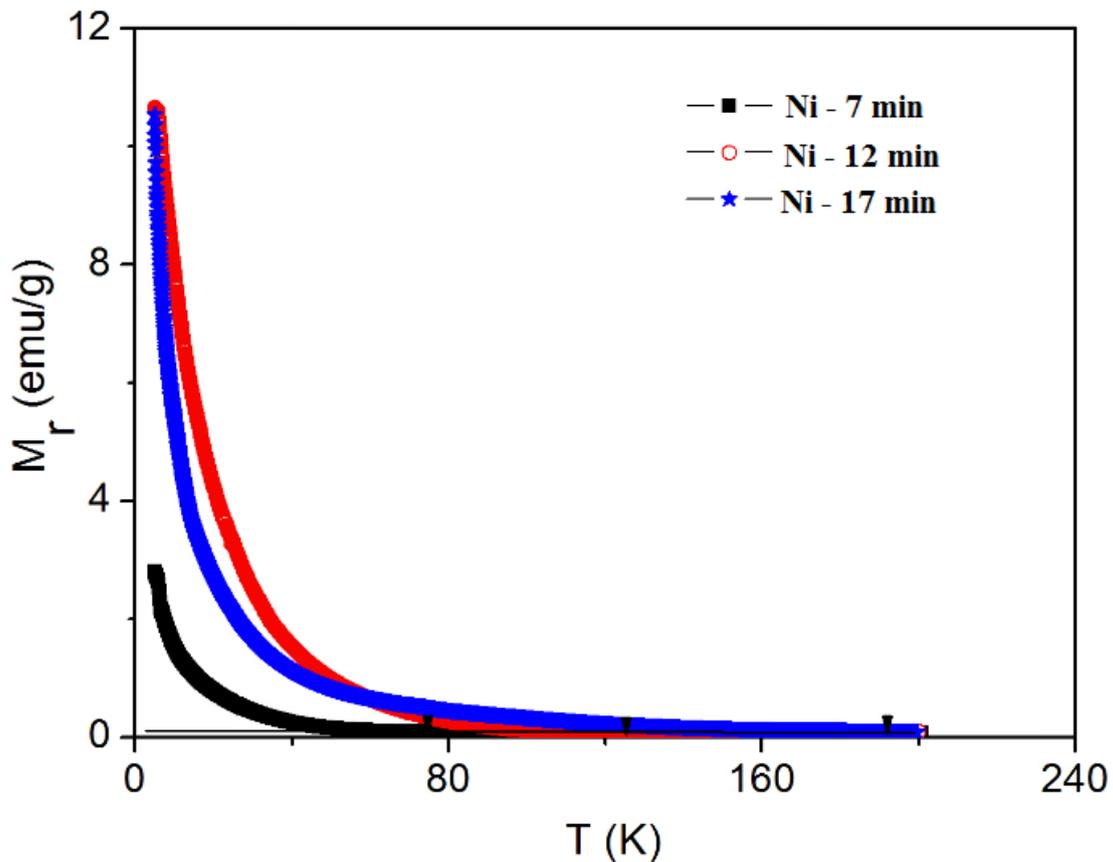
$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E_a}{E_T}\right) = \tau_o \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (13)$$

Quando as partículas magnéticas são distribuídas no intervalo de tamanho nanométrico, a barreira de anisotropia magnética (KV) é menor do que a energia térmica média ($k_B T$) das partículas. Devido ao tempo de relaxamento ser muito pequeno (τ), o momento magnético inverte-se rapidamente, de modo que o momento efetivo medido durante

o tempo de medição se torna zero ($KV/k_B T$) (Cullity and Graham 2011). Em outras palavras, quando a temperatura do sistema é diminuída, a energia térmica disponível para causar a inversão dos spins também é reduzida, dessa forma, alguns spins não terão resposta imediata à mudança do campo magnético externo. Tal comportamento se traduz em perda de magnetização e no aparecimento de histerese na curva.

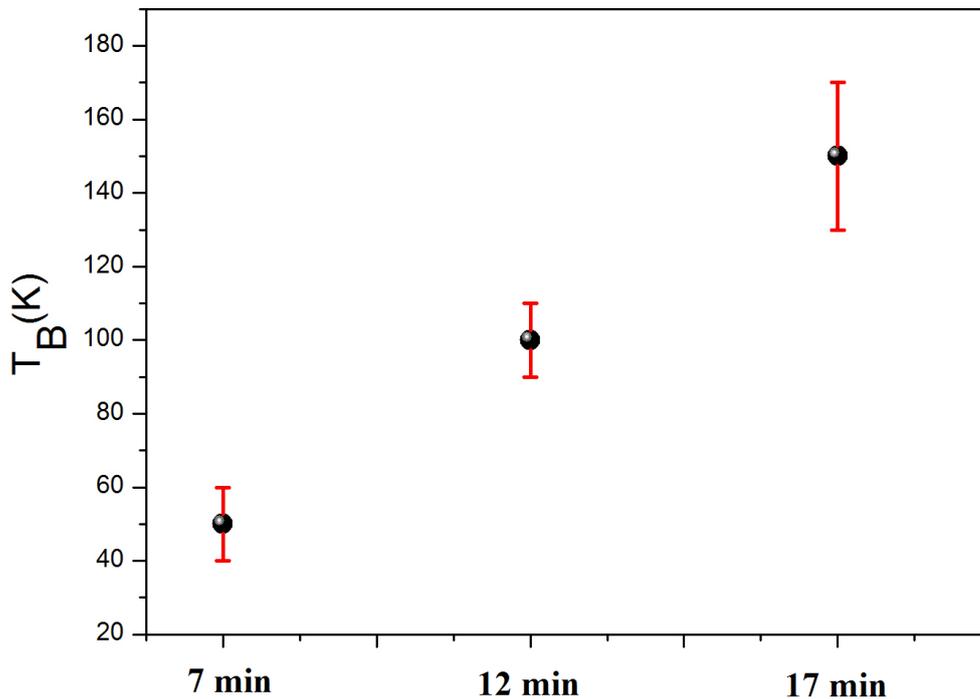
A temperatura de bloqueio (T_B) foi obtida a partir das curvas de magnetização remanescente em função da temperatura das amostras (Figura 22). Denomina-se temperatura de bloqueio, a temperatura que separa os dois regimes magnéticos, ou seja, representa o limite para a ocorrência da perda do comportamento superparamagnético. Para temperaturas menores que T_B as partículas se encontram no regime bloqueado (havendo área histérica), caso contrário, encontra-se no regime superparamagnético. A Figura 23 mostra os valores calculados de T_B para as amostras sintetizadas neste trabalho.

Figura 22 - Magnetização remanescente em função da temperatura.



Fonte: Próprio autor.

Figura 23 - Temperatura de bloqueio para as amostras Ni -7 min, Ni -12 min e Ni -17 min.



Fonte: Próprio autor.

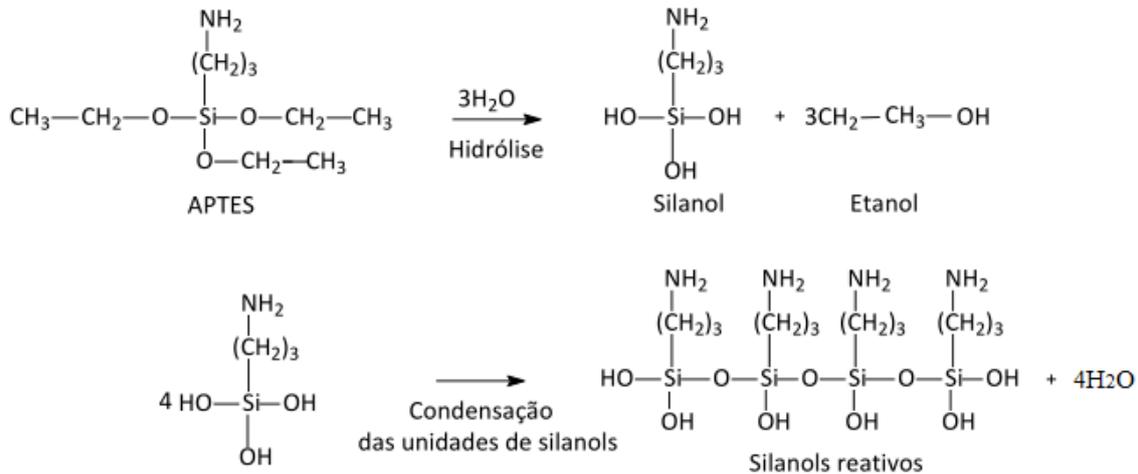
4.5 Modificação da superfície das nanopartículas

O APTES (3-aminopropiltrietoxissilano) foi selecionado para funcionalizar as NPM sintetizadas neste trabalho devido a sua importância em biomedicina como grupo ancorador. Este composto dispõe de três grupos etoxílicos capazes de reagir com os grupos -OH das ferritas. A estrutura do APTES é apresentada na Figura 14. Inicialmente, devemos compreender que o processo de modificação da superfície de NPs utilizando silanóis é bastante complexo.

No processo de adsorção, o organossilano é dissolvido em uma solução aquosa acidificada, onde ocorrerá o processo de hidrólise seguindo da reação de condensação para a formação do polímero de silano (Figura 24). O fragmento orgânico do polímero, termina em um grupo funcional reativo, o que facilita a ligação covalente a outra molécula orgânica, desencadeando a reação de polimerização. A outra parte consiste em grupos reativos ligados diretamente ao átomo de silício, que são grupos hidrolisáveis, responsáveis pela denominação do silano: clorosilano, silanol, alcoxisilano (metoxissilano, etoxissilano), etc. Os alcoxisilanos são os agentes de acoplamento de uso mais comum.

Quando o APTES é adicionado ao meio de reação, os grupos alcóxido $(-O-CH_2-CH_3)X$ são hidrolisados pela presença de água adsorvida na superfície das NPs. Neste caso, os grupos etoxílicos reagem com as moléculas de água para ser transformados em etanol como um subproduto e as unidades de silanol $(NH_2-(CH_2)_3-Si(OH)_3)$ também são formadas. Posteriormente, a condensação destas unidades produz oligômeros de silanos altamente reativos, como ilustrado na Figura 24.

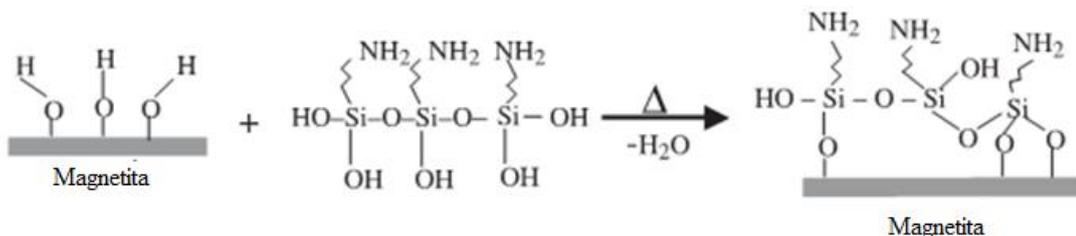
Figura 24 - Reação simplificada de hidrólise e condensação para a formação do polímero.



Fonte: (Yamaura, Camilo et al. 2004)

Na reação de hidrólise, grupos álcoois $(-OC_2H_5)$ são trocados por agrupamento hidroxila $(-OH)$ para formar o agrupamento reativo silanol, que sofre polimerização com outros grupos silanóis devido à formação de ligações $(Si-O-Si)$. Álcoois e água são produzidos como subprodutos. No segundo momento, o polímero se associa com cristal de magnetita formando ligações covalentes com os grupos $(-OH)$ (Figura 25).

Figura 25 - Esquema simplificado da adsorção do polímero (3-aminopropil)trietoxissilano na superfície da magnetita.

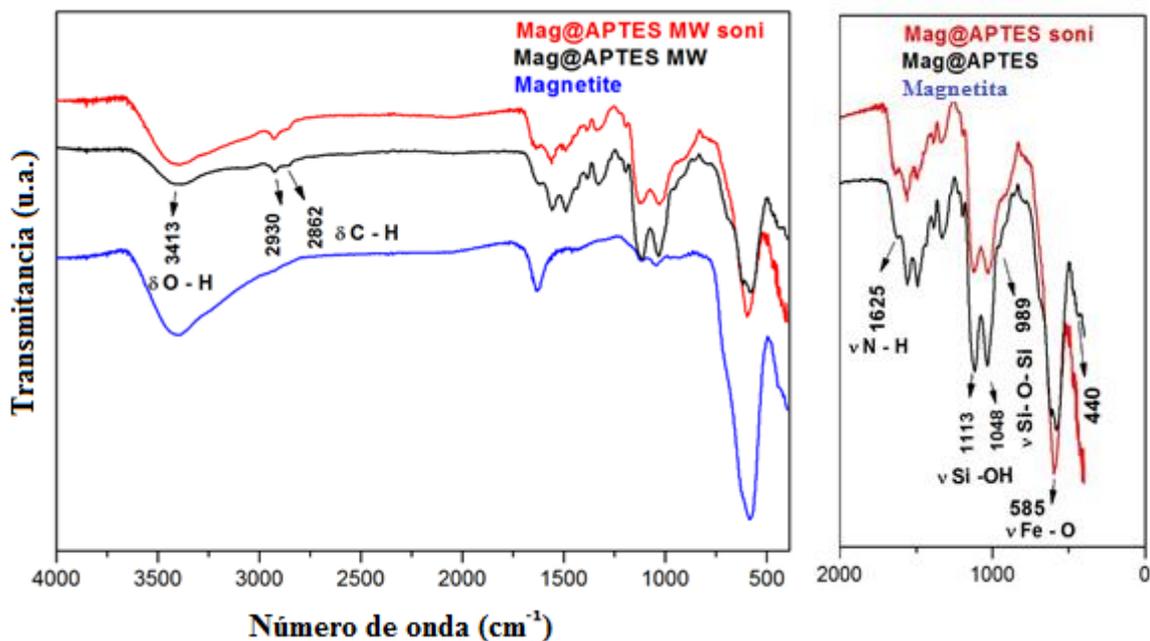


Fonte: (Yamaura, Camilo et al. 2004)

4.5.1 Espectroscopia vibracional

A Figura 26 (a) e (b), mostra o resultado do Infravermelho para o processo de adsorção do APTES, com e sem o auxílio da ultra-sonicação.

Figura 26 - Espectro infravermelho das amostras. Magnetita adsorvida com APTES com auxílio do ultrassom (Mag @APTES soni). Magnetita adsorvida com APTES sem ultrassom (Mag@APTES).



Fonte: Próprio autor.

A região do infravermelho do espectro eletromagnético é a região onde está localizada maior parte da energia das vibrações moleculares. As vibrações de átomos ou de grupos funcionais de um dado composto têm frequência característica, permitindo assim, atribuir à substância, mediante espectroscopia de infravermelho combinado com outras técnicas, a classe correspondente dos compostos. Devido à riqueza em bandas de absorção de boa resolução, o método é apropriado para fornecer as informações importantes sobre a estrutura da molécula.

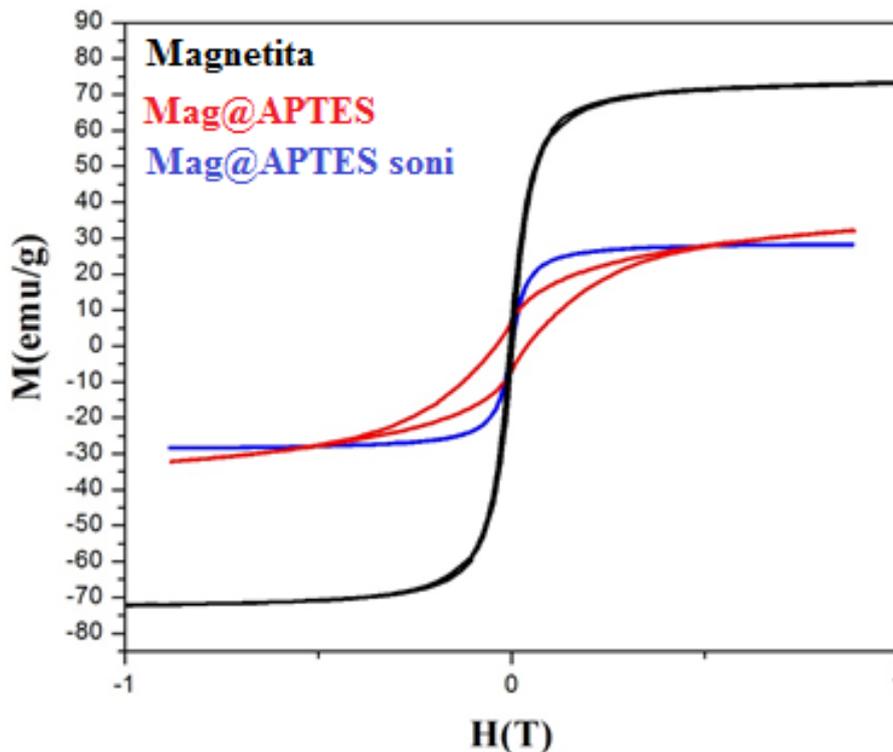
A banda que identifica a adsorção do silício na superfície da nanopartícula (Si-O-Fe), não pode ser vista do FTIR devido ao aparecimento da mesma em 584 cm^{-1} sendo sobreposta pela banda Fe-O (Fig. 26a). Devido a isso, não é possível concluir se ocorreu um processo de adsorção química ou física.

A confirmação da adsorção do polímero, deve-se as bandas em 1113, 1048 e 989 cm^{-1} , representando as ligações referentes a estiramento SiO-H e Si-O-Si, respectivamente. As bandas em 3413 e 1625 cm^{-1} , podem ser atribuídas ao estiramento e vibração dos grupos N-H livres. Banda de estiramento C-H pode também aparecer em 2930 e 2862 cm^{-1} .

4.5.2 Curvas de Magnetização

A Figura 27 apresenta o resultado das curvas de magnetização para os dois processos de adsorção, em comparação com a magnetita não adsorvida.

Figura 27 – Curva de magnetização para a magnetita pura, magnetita adsorvida com APTES (Mag@APTES) e com auxílio de ultrassom (Mag@APTES soni).



Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos das curvas de magnetização são apresentados na Tabela 7 e apresentam fortes indícios da adsorção do APTES em ambos os processos, devido à diminuição da magnetização de saturação da amostra de magnetita adsorvida em relação a sua magnetização original de 75 emu/g (Tabela 7).

Tabela 7 - Medidas da magnetização de saturação.

AMOSTRA	Magnetização de saturação (emu/g)
Magnetita	75
Mag@APTES	29
Mag@APTES soni	34

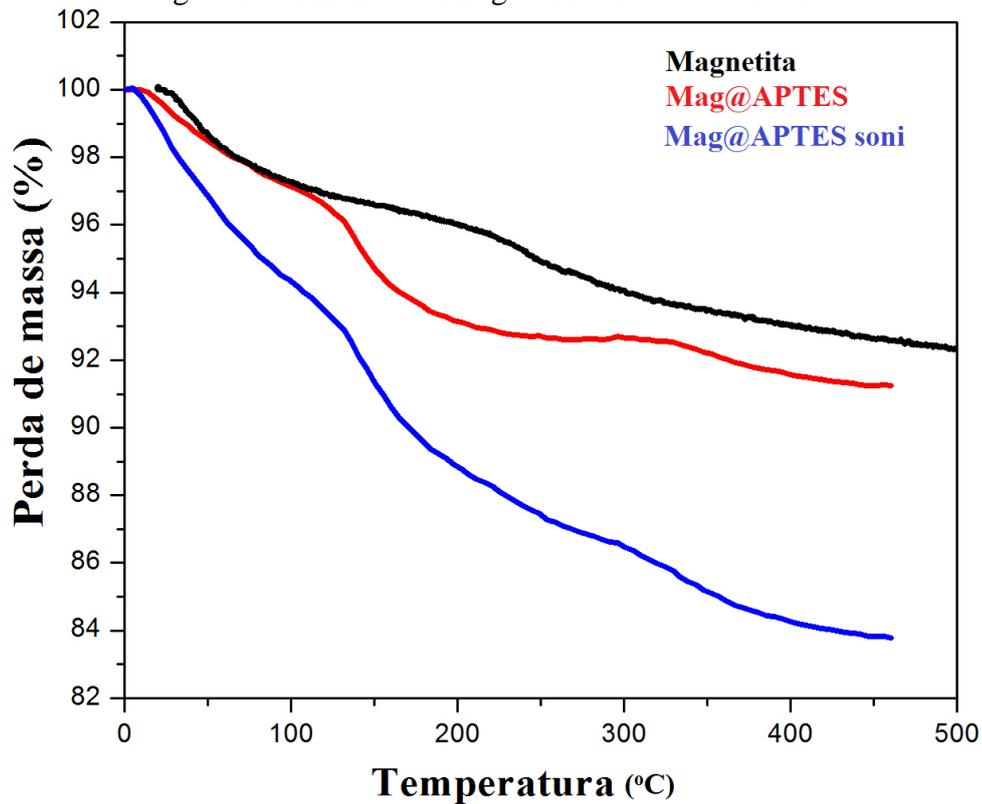
Fonte: Próprio autor.

A amostra Mag@APTES apresentou comportamento anômalo, com aparecimento de histerese na curva de magnetização e conseqüente perda das características superparamagnéticas. Como o procedimento de adsorção desta amostra de magnetita, ocorreu em um erlenmeyer, pode ter ocorrido um processo de oxidação dos íons Fe^{+2} para Fe^{+3} . Diferente da Mag@APTES soni, que teve o meio reacional substituído por tubo de ensaio lacrado e sem presença oxigênio.

4.5.3 Análises termogravimétricas

A Figura 28 apresenta o resultado das análises termogravimétricas (TG) para ambos os processos de adsorção. Foram feitas análises termogravimétricas para avaliar as características térmicas das amostras em estudo. Os resultados de TGA apresentaram perda de massa em quatro estágios. No primeiro e segundo estágio, observou-se que as amostras apresentaram perda de massa a partir de 67 °C. Esta perda é atribuída principalmente à massa de água adsorvida fisicamente na superfície dos materiais. O gráfico de TG apresenta uma perda de massa de 8 e 16% para as amostras de Mag@APTES e Mag@APTES com sonicação, respectivamente. A análise termogravimétrica para o composto Mag@APTES soni, evidenciam a adsorção da nanopartícula com o APTES devido à perda de massa considerável em relação à magnetita. A maior perda de massa para esse nanocomposto demonstra que a mesma possui maior quantidade de APTES adsorvido em relação à amostra que não fez uso de uma etapa de sonicação.

Figura 28 - Análises termogravimétricas das amostras.



Fonte: Próprio autor.

A quantidade insignificante de massa adsorvida em Mag@APTES, pode ser atribuída a alguns fatores como: diminuição da área superficial da magnetita devido a impregnação do agitador magnético com a mesma e uma possível diminuição da quantidade de grupos (OH) funcionalizantes, devido ao processo de oxidação da magnetita. Quanto à impregnação do agitador com a magnetita, esse problema pode ter sido minimizado, após a substituição do erlenmayer pelo tudo de ensaio. Neste, o agitador fica depositado bem ao fundo, tendo sua interferência minimizada, e ainda, devido a possibilidades de choques que podem ocorrer entre o agitador e o vidro, ressolubilizando a magnetita.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo, foi demonstrado a possibilidade da utilização do aquecimento por micro-ondas como uma importante e eficiente técnica para a síntese de materiais superparamagnéticos. Não se limitando apenas a demonstrar a possibilidade de síntese de NPM, foram elucidados os aspectos referentes à metodologia de síntese utilizando micro-ondas, através da determinação da temperatura mínima para síntese e do estudo da influência do tempo de aquecimento sobre as propriedades magnéticas e estruturais, usando a ferrita de Níquel como referência.

Ficou demonstrado que uma pequena variação no tempo de síntese por micro-ondas a 160 °C podem provocar variações consideráveis das propriedades estruturais e magnéticas destes materiais. Assim, o tempo de síntese deve ser escolhido de acordo com as propriedades físicas e magnéticas que se deseja obter.

O aquecimento por micro-ondas provou ser uma excelente escolha para a produção de ferritas de níquel, e não há razões para não crer, que o método não possa ser utilizado para a síntese de muitas outras ferritas. O método mostrou-se muito eficiente, por requerer menor tempo (5 min) para síntese quando comparado com as técnicas tradicionais e menor temperatura (160 °C). Além disso, aponta como ferramenta poderosa na modificação da superfície de nanomateriais ferrimagnéticos, como mostraram os resultados na adsorção do APTES sobre a magnetita (5 min). Por fim, foi demonstrado o aumento na eficiência do processo de ancoramento do co-polímero, quando combinado com o método do ultrassom.

6 PERSPECTIVAS

Com o objetivo de dar continuidade ao trabalho desenvolvido até o presente momento, propõe-se realizar a análise de transmissão eletrônica (TEM) para comprovar o encapsular do núcleo magnético pelo co-polímero APTES e determinar o tamanho e o estado de agregação do nanocompósito formado. Além disso, buscar aplicar o nanocompósito como suporte para imobilização de enzimas para uso em biocatálise e/ou entrega de fármacos.

Este trabalho resultou em dois artigos a serem submetidos, são eles:

1. Cubic Superparamagnetic nanoparticle of NiFe_2O_4 via fast microwave heating
2. Fast method to coupling APTES on magnetic nanoparticle by microwave heating and ultrasound

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amer, M. A., T. M. Meaz, et al. (2005). "Mössbauer, infrared and X-ray Studies of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites." Egyptian Journal of Solids 28: 3.
- Arruda, M. A. Z. and R. E. Santelli (1997). "Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte." Química Nova 20(6): 643.
- Azároff, L. V. (1968). Elements of X Ray Crystallography, TechBooks.
- Barreto, A., V. Santiago, et al. (2011). "Magnetic nanoparticles for a new drug delivery system to control quercetin releasing for cancer chemotherapy." Journal of Nanoparticle Research 13(12): 6545-6553.
- Basavegowda, N., K. Mishra, et al. (2014). "Sonochemically synthesized ferromagnetic Fe_3O_4 nanoparticles as a recyclable catalyst for the preparation of pyrrolo [3, 4-c] quinoline-1, 3-dione derivatives." RSC Adv. 4(106): 61660-61666.
- Baumgartner, J., A. Dey, et al. (2013). "Nucleation and growth of magnetite from solution." Nature materials 12(4): 310-314.
- Bleicher, L., J. M. Sasaki, et al. (2000). "Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS." Journal of Applied Crystallography 33(4): 1189-1189.
- Braga, T. P., I. F. Vasconcelos, et al. (2010). "Magnetic composites based on hybrid spheres of aluminum oxide and superparamagnetic nanoparticles of iron oxides." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322(6): 633-637.
- Castro, V. F. and A. A. de Queiroz (2011). "Pontos quânticos magneto ativos: uma nova fronteira para a medicina terapêutica e diagnóstica." Rev Bras Fís Méd 4(3): 15-18.
- Chen, F., Q. Gao, et al. (2008). "The grafting and release behavior of doxorubicin from $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ core-shell structure nanoparticles via an acid cleaving amide bond: the potential for magnetic targeting drug delivery." Nanotechnology 19(16): 165103.
- Choi, E. J., Y. Ahn, et al. (2006). "Mossbauer study in zinc ferrite nanoparticles." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 301(1): 171-174.
- Cullity, B. D. and C. D. Graham (2011). Introduction to magnetic materials, Wiley. com.
- Dang, D. M. T., C. M. Dang, et al. (2015). "Investigation of the influence of different surfactants on controlling the size of silver nanoparticles." International Journal of Nanotechnology 12(5-7): 505-514.
- Dang, F., N. Enomoto, et al. (2009). "Sonochemical synthesis of monodispersed magnetite nanoparticles by using an ethanol-water mixed solvent." Ultrasonics sonochemistry 16: 649-654.

das Neves Luna, D. M. and C. A. S. Andrade (2011). "Nanotecnologia Aplicada à Odontologia." IJD. International Journal of Dentistry 10(3): 161-168.

De Berti, I. P., M. Cagnoli, et al. (2013). "Alternative low-cost approach to the synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles by thermal decomposition of organic precursors." Nanotechnology 24(17): 175601.

Dickson, D. P. E. and F. J. Berry (1986). Mössbauer spectroscopy. United States of America, Cambridge University Press.

Dolores, R., S. Raquel, et al. (2015). "Sonochemical synthesis of iron oxide nanoparticles loaded with folate and cisplatin: Effect of ultrasonic frequency." Ultrasonics sonochemistry 23: 391-398.

Ferreira, R. V. (2009). Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas com Núcleo Magnético de Magnetita, Universidade Federal de Minas Gerais.

Freire, R., T. Ribeiro, et al. (2013). "M₂ZnFe₂O₄ (M= Ni, Mn) cubic superparamagnetic nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis." Journal of nanoparticle research 15(5): 1-12.

Freitas, R. A. (2005). "What is nanomedicine?" Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine 1(1): 2-9.

Fukuda, Y. and S. Nagata (2004). "Electrical conductivity of MnZn ferrite crystals with a small number of Fe²⁺ ions." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 279: 325 - 330.

Gazeau, F., M. Lévy, et al. (2008). "Optimizing magnetic nanoparticle design for nanothermotherapy."

Gibb, T. C. (1994). Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Chidrester, Jonh Wiley & Sons.

Grant, E. and B. J. Halstead (1998). "Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating." Chemical Society Reviews 27(3): 213-224.

Gun'ko, Y. K. and D. F. Brougham (2009). "Magnetic Nanomaterials as MRI Contrast Agents." Nanotechnologies for the Life Sciences.

Gupta, R., A. K. Sood, et al. (2002). "Raman study of stoichiometric and Zn-doped Fe₃O₄." Physical Review B 65(10): 104430.

Harifi, T. and M. Montazer (2015). "A review on textile sonoprocessing: A special focus on sonosynthesis of nanomaterials on textile substrates." Ultrasonics sonochemistry 23: 1-10.

Horikoshi, S. and N. Serpone (2013). Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications, John Wiley & Sons.

Hsu, W.-C., S. Chen, et al. (2004). "Preparation of NiCuZn ferrite nanoparticles from chemical co-precipitation method and the magnetic properties after sintering." Materials Science and Engineering: B 111(2): 142-149.

Huang, J., H. Pen, et al. (2008). "Magnetic Fe₃O₄/poly(styrene-co-acrylamide) composite nanoparticles prepared by microwave-assisted emulsion polymerization." Reactive and Functional Polymers 68(1): 332-339.

Hubbell, J. A. and A. Chilkoti (2012). "Nanomaterials for drug delivery." Science 337(6092): 303-305.

Kim, E., K. Lee, et al. (2013). "Magnetic nanocomplexes and the physiological challenges associated with their use for cancer imaging and therapy." Journal of Materials Chemistry B 1(6): 729-739.

Knobel, M., W. Nunes, et al. (2008). "Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems." Journal of nanoscience and nanotechnology 8(6): 2836-2857.

Kooti, M. and L. Matturi (2011). "Microwave-Assisted Fabrication of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles from Tris (acetylacetonato) Iron (III)." Int. Nano Lett. 1: 38-42.

Kumar, C. S. and F. Mohammad (2011). "Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery." Advanced drug delivery reviews 63(9): 789-808.

Leonelli, C. and T. J. Mason (2010). "Microwave and ultrasonic processing: now a realistic option for industry." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 49(9): 885-900.

Li, C., R. Wei, et al. (2014). "Synthesis of hexagonal and triangular Fe₃O₄ nanosheets via seed-mediated solvothermal growth." Nano Research 7(4): 536-543.

Li, Y., R. Yi, et al. (2009). "Facile synthesis and properties of ZnFe₂O₄ and ZnFe₂O₄/polypyrrole core-shell nanoparticles." Solid State Sciences 11(8): 1319-1324.

Liu, J., L. Wang, et al. (2005). "Magnetic properties and Mössbauer studies of nanosized NiFe₂O₄ particles." Journal of Materials Science 40(9): 2573-2575.

Lorimer, J. P. and T. J. Mason (1987). "Sonochemistry. Part 1—the physical aspects." Chem. Soc. Rev. 16: 239-274.

Loupy, A. (2006). Microwaves in organic synthesis, Wiley-VCH; John Wiley, distributor].

Loupy, A. and J. Wiley (2006). Microwaves in organic synthesis, Wiley-VCh Weinheim.

Lu, A.-H., E. L. Salabas, et al. (2007). "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application." Angewandte Chemie International Edition 46(8): 1222-1244.

Magno, L. M., W. Sigle, et al. (2010). "Microemulsions as reaction media for the synthesis of bimetallic nanoparticles: size and composition of particles." Chemistry of Materials 22(23): 6263-6271.

Mascolo, M., Y. Pei, et al. (2013). "Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases." Materials 6(12): 5549-5567.

Mascolo, M. C., Y. Pei, et al. (2013). "Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large ph window with different bases." Materials 6(12): 5549-5567.

Maynard, A. D., R. J. Aitken, et al. (2006). "Safe handling of nanotechnology." Nature 444(7117): 267-269.

Morel, A.-L., S. I. Nikitenko, et al. (2008). "Sonochemical approach to the synthesis of Fe₃O₄@ SiO₂ core– shell nanoparticles with tunable properties." Acs Nano 2(5): 847-856.

Okoli, C., M. Sanchez-Dominguez, et al. (2012). "Comparison and functionalization study of microemulsion-prepared magnetic iron oxide nanoparticles." Langmuir 28(22): 8479-8485.

Pemartin, K., C. Solans, et al. (2014). "Synthesis of Mn–Zn ferrite nanoparticles by the oil-in-water microemulsion reaction method." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 451(0): 161-171.

Petcharoen, K. and A. Sirivat (2012). "Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method." Materials Science and Engineering: B 177(5): 421-427.

Rana, S., A. Gallo, et al. (2007). "On the suitability of nanocrystalline ferrites as a magnetic carrier for drug delivery: functionalization, conjugation and drug release kinetics." Acta Biomaterialia 3(2): 233-242.

Ribeiro, T. G. (2008). Síntese e Caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe₂O₄ recobetas com quitosana. Estudo da influência da dopagem com Gd³⁺ nas propriedades estruturais e magnéticas. , Universidade de São Paulo.

Rietveld, H. M. (1967). "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement." Acta Crystallography 22: 151-152.

Salata, O. V. (2004). "Applications of nanoparticles in biology and medicine." Journal of nanobiotechnology 2(1): 3.

Salunkhe, A., V. Khot, et al. (2015). "Synthesis and magnetostructural studies of amine functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles." RSC Advances 5(24): 18420-18428.

Schmid, G. (2011). Nanoparticles: from theory to application, John Wiley & Sons.

Scriven, L. E. (1976). "Equilibrium bicontinuous structure." Nature 263(5573): 123-125.

Sharma, G. and P. Jeevanandam (2013). "Synthesis of self-assembled prismatic iron oxide nanoparticles by a novel thermal decomposition route." RSC Advances 3(1): 189-200.

Sivakumar, P., P. K. Nayak, et al. (2015). "Sonochemical synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and its electrochemical performance as a cathode material for 5 \times V Li-ion batteries." Ultrasonics Sonochemistry 26(0): 332-339.

Strauss, C. R. and R. W. Trainor (1995). "Developments in microwave-assisted organic chemistry." Australian Journal of Chemistry 48(10): 1665-1692.

Sun, S. and H. Zeng (2002). "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles." Journal of the American Chemical Society 124(28): 8204-8205.

Tevar, A. and J. Whitacre (2010). Rapid Microwave Synthesis of Sodium Manganese Oxide Intercalation Electrode Materials. Meeting Abstracts, The Electrochemical Society.

Thomas, J. J., A. Shinde, et al. (2012). "Cation distribution and micro level magnetic alignments in the nanosized nickel zinc ferrite." Journal of Alloys and Compounds.

Valenzuela, R. (2005). Magnetic ceramics, Cambridge University Press.

Vanin, M., C. C. Santana, et al. (2004). "Estudo da Degradação In Vitro de Blendas de Poli (beta-Hidroxibutirato)(PHB)/Poli (L-Acido Lático)(PLLA) na Forma de Filmes." POLIMEROS CIENCIA E TECNOLOGIA 14: 187-193.

Wang, C., H. Cheng, et al. (2015). "Rapid Sonochemical Synthesis of Luminescent and Paramagnetic Copper Nanoclusters for Bimodal Bioimaging." ChemNanoMat 1(1): 27-31.

Wang, J. (2005). "Nanomaterial-based electrochemical biosensors." Analyst 130(4): 421-426.

Wang, L., M. Cole, et al. (2015). "Polymer grafted recyclable magnetic nanoparticles." Polymer Chemistry 6(2): 248-255.

Wang, L. and F. S. Li (2001). "Mossbauer study of nanocrystalline Ni-Zn ferrite." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 223(3): 233-237.

Wang, Y., I. Nkurikiyimfura, et al. (2015). "Sonochemical Synthesis of Magnetic Nanoparticles." Chemical Engineering Communications 202(5): 616-621.

Williamson, G. and W. Hall (1953). "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram." Acta Metallurgica 1(1): 22-31.

Xiao, W., X. Liu, et al. (2015). "Magnetic-field-assisted synthesis of magnetite nanoparticles via thermal decomposition and their hyperthermia properties." CrystEngComm 17(19): 3652-3658.

Yamaura, M., R. Camilo, et al. (2004). "Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 279(2): 210-217.

Yang, X. and J. Jo (2014). "Enhanced cavitation by using two consecutive ultrasound waves at different frequencies." Applied physics letters 105(19): 193701.

Zou, Z., K. Lin, et al. (2012). "Ultrafast synthesis and characterization of carbonated hydroxyapatite nanopowders via sonochemistry-assisted microwave process." Ultrasonics sonochemistry 19(6): 1174-1179.