Universidade de São Paulo

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

FERNANDO MENEGATTI DE MELO

Nanopartículas conjugadas magneto-fluorescentes: desenvolvimento, caracterização e aplicação em ensaios não destrutivos

Versão corrigida da Tese conforme resolução CoPGr 5890

A original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG

04/12/2017

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

FERNANDO MENEGATTI DE MELO

Nanopartículas conjugadas magneto-fluorescentes: desenvolvimento, caracterização e aplicação em ensaios não destrutivos

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo
2017

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP

d278n

de Melo, Fernando Menegatti
Nanopartículas conjugadas magneto-fluorescentes: desenvolvimento, caracterização e aplicação em ensaios não destrutivos / Fernando Menegatti de Melo. - São Paulo, 2017.
212 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Toma, Henrique Eisi

1. Nanopartículas superparamagnéticas. 2. Pontos quânticos. 3. Nanopartículas magneto-fluorescentes. 4. Ensaios não destrutivos. I. T. II. Toma, Henrique Eisi, orientador.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Nanopartículas conjugadas magneto-fluorescentes: desenvolvimento, caracterização e aplicação em ensaios não destrutivos"

FERNANDO MENEGATTI DE MELO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências no Programa Química.

_____

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
(Orientador e Presidente)

Aprovado (a) por:

_____

Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo
IQ - USP

_____

Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos
IF - USP

_____

Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
18 de dezembro de 2017

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

“Manhã de frio –
Com agasalho, visto
Saudades de minha mãe”
Paulo Franchetti

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

Agradecimentos

Todos meus agradecimentos não são apenas direcionados às pessoas que me auxiliaram diretamente com a confecção dessa tese, mas também, às pessoas que caminharam ao meu lado e que sabem da importância que todo esse trabalho tem para mim.

Primeiramente, gostaria de agradecer profundamente os meus pais, Cleunice e Wilson, que sempre fizeram um grande esforço para manter eu e meus irmãos estudando, por maiores que fossem nossas necessidades dentro de casa. Infelizmente mãe, você não está mais aqui conosco, mas espero que sinta muito orgulho de onde eu cheguei e de onde eu ainda chegarei. Sinto sua falta. Muito obrigado por tudo. Amarei eternamente.

Agradeço meus irmãos, Fábio e Filipe, pela amizade eterna e pelas nossas brigas, que me fizeram uma pessoa melhor. Agradeço ainda minha avó Clarice que sempre foi e sempre será minha segunda mãe. A mulher que nunca mediu qualquer esforço pelos netos e pelos filhos. Agradeço também ao meu avô José Carlos Menegatti, a pessoa mais inocente e pura que eu já conheci em toda minha vida, que hoje descansa ao lado da minha mãe. Amo vocês.

Agradeço imensamente o Professor Henrique Eisi Toma por todos esses anos de orientação, autonomia e, sobretudo, pelo exemplo de cientista que é. Agradeço de coração toda paciência em me guiar e por todas nossas discussões científicas ou não, durante esses muitos anos de LQSN. Sempre receptivo e de portas abertas para me atender a qualquer hora em sua sala, levo comigo todo seu entusiasmo e sua amizade.

Agradeço muito o Professor Ying Fu, que me aceitou e me recepcionou de braços abertos em seu laboratório na Suécia durante o doutorado sanduíche. Por todas nossas discussões e todo o ensinamento que me passou. Agradeço também a

Karolinska Institutet, a Kungliga Tekniska Högskolan, a Stockholm Universitet e a Uppsala Universitet por tornarem possíveis todos meus trabalhos realizados no Science for Life Laboratory.

Agradeço o Professor Vítor Zamarion, pelas grandes e proveitosas discussões desde minha iniciação científica até os momentos mais difíceis que passei na pós-graduação. Levo uma amizade e um ombro amigo pelo resto da vida. Agradeço também o Professor Koiti Araki, por sempre estar disponível e apto para discussões. Obrigado pelos ensinamentos e pela amizade.

Agradeço o Professor Thiago Regis Longo Cesar da Paixão, atual coordenador da pós-graduação, pela pessoa, pelo cientista e pela solicitude sempre que necessário e ao Professor Lucas Carvalho Veloso Rodrigues pela amizade. Ao demais Professores e Técnicos do Instituto de Química e de outros Institutos da USP que passaram pela minha vida, meu muito obrigado por terem feito parte direta ou indiretamente de todo esse processo.

Agradeço o Delmarcio e o Zuin por terem sido os primeiros a me recepcionar no laboratório e pela amizade durante todo esse tempo em que trabalhamos juntos.

Agradeço ainda os irmãos que a vida me permitiu escolher. Fabrizio, Murilo, Carlos e Dax. Vocês estão comigo faz muito tempo. Passamos por muitas coisas juntos que seria inapropriado mencionar qualquer uma delas. Meus irmãos de vida, meus parceiros, meus amigos. Não chegaria onde cheguei sem as noites de poker, sem as viagens e sem todas nossas histórias. Estamos sempre juntos. Amo vocês.

Agradeço também o Bruno, o Danilo e o Felipe pelos tempos de graduação, pelas provas, pelas ajudas e pelas festas. Ah, as festas. A vida distanciou um pouco vocês, mas sempre estarão guardados em meu coração. Agradeço ainda todos os colegas do Instituto de Química.

Agradeço à Laís pelo amor e carinho. Agradeço também a todas pessoas que passaram pela minha vida e a todas que continuam nela de alguma maneira e que foram

tão importantes quanto. Obrigado por tudo Thiago, Raphael, Tânia, Valdir, Aline, Mônica, Patrícia, Cecilia, Natalia, Thaiz e Laira.

Agradeço o Julio Rocha, hoje professor, por tudo. Um grande amigo e um parceiro de vida. Aquele que eu sempre pude contar. De experimentos, a conversas despretensiosas no café. Muito obrigado por todo seu apoio e, apesar das nossas visões político-econômicas um tanto quanto divergentes, saiba que todo dia ao seu lado foi um dia de aprendizado. Você me ensinou muita coisa. Levarei para sempre.

Agradeço especialmente àqueles que também entraram na minha vida como uma família. Jorge, Daniel, Luiza, Rosana e Akira obrigado pelas conversas, pelas brincadeiras, pelas tantas risadas e comentários inapropriados. Amigos, colaboradores, parceiros de vida, de viagem e de academia. Devo muito a vocês.

Agradeço ainda todos meus outros colegas do LQSN, Alceu, Bill, Marcelo, Helton, Sabrina, Mayara, Bruno, Evandro, Daniel (Peru), Alex, Juan, Paola, Josué, Tiago, André, Ana, Ulisses, Daiana, Sérgio e Manoel pelo companheirismo, pelas discussões e sobretudo pela amizade.

Agradeço ainda à FAPESP pela bolsa de iniciação científica, ao CNPq, pela bolsa de doutorado e à CAPES, pela bolsa de doutorado sanduíche. À Petrobras e ao SisNANO pelos financiamentos ao laboratório e à MetalChek pela colaboração, parceria e incentivo a pesquisa e ao desenvolvimento da ciência.

Obrigado a todos vocês por terem feito parte disso. Serei eternamente grato a cada um. A pós-graduação não é fácil. Mas ao lado de vocês, consegui prosseguir sempre. Não podemos esquecer ainda que nossa vida é muito curta. Aproveitemos tudo o que ela tem a nos oferecer, de maneira justa e sem prejudicar ninguém. Essa tese ficará, mas eu irei embora algum dia, sempre levando cada um de vocês no meu coração.

“Que a vida é trem-bala, parceiro
E a gente é só passageiro prestes a partir”
Ana Vilela

RESUMO

de Melo, F. M.: Nanopartículas conjugadas magneto-fluorescentes: desenvolvimento, caracterização e aplicação em ensaios não destrutivos. 212p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo. 2017.

Essa tese teve por objetivo desenvolver nanopartículas conjugadas, magneto-fluorescentes, de alta performance, com base na associação de semicondutores nanocristalinos do tipo II-VI, *do inglês quantum dots*, com nanopartículas de óxido de ferro não-estequiométricas, em regime superparamagnético, para aplicações em ensaios não destrutivos. Foram testadas três tipos de nanopartículas de óxido de ferro para atuarem como potenciais plataformas magnéticas de ancoramento. Esses materiais foram caracterizados por diversas técnicas e, dentre elas, uma nova metodologia de pesagem externa desenvolvida para a avaliação da magnetização de saturação e para o estudo de processos magnetoforéticos. Os semicondutores nanocristalinos do tipo II-VI foram sintetizados, em meio aquoso, por uma nova metodologia, com controle cinético em tempo real que se mostrou ser uma ferramenta poderosa na investigação dos processos sintéticos. Os conjugados magneto-fluorescentes foram desenvolvidos a partir da combinação adequada entre as nanopartículas de óxido de ferro e os *quantum dots*, utilizando brometo de hexadeciltrimetilamônio, CTAB, como espaçador químico. O material assim obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, por espectrofluorometria, por espectroscopia eletrônica e por medidas de magnetização de amostra vibrante. Suas características ópticas e magnéticas foram exploradas com sucesso em testes iniciais de corpos de prova, na identificação de fendas estruturais por meio de ensaios magneto-luminescentes de caráter não destrutivos.

Palavras-chave: Pontos quânticos; Nanopartículas magnéticas; Nanopartículas magneto-fluorescentes; Ensaios não destrutivos.

ABSTRACT

de Melo, F. M.: Magneto-fluorescent-conjugated nanoparticles: development, characterization and application in non-destructive assays. 212p. Ph.D dissertation – Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, University of São Paulo. 2017.

This Ph.D dissertation focused on the development of high performance magneto-fluorescent-conjugated nanoparticles, combining tunable II-VI quantum dots and surface modified-non-stoichiometric iron oxide nanoparticles, aiming application in non-destructive assays. Three types of iron oxide nanoparticles were synthesized as magnetic anchoring platforms. These materials were characterized by means of several techniques, and a new methodology of external weighting with analytical balances was developed to evaluate the saturation magnetization of the samples and to investigate the magnetophoretic process. The water-soluble quantum dots were obtained by means of kinetically controlled synthesis, which were monitored in real-time, providing a powerful technique in the investigation of synthetic pathways. The magneto-fluorescent-conjugated nanoparticles were assembled by the appropriate combination of the constituents with surfactant species, acting as spacers in order to minimize the Förster Resonance Energy Transfer mechanisms (FRET). Such new probes were characterized by high resolution transmission electron microscopy, fluorescence and electronic spectroscopy, and by vibrating sample magnetometer, and were successfully tested in the in non-destructive assays for the detection of fractures in metallic structures.

Keywords: Quantum dots; Magnetic nanoparticles; Magneto-fluorescent nanoparticles; Non-destructive assays.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. A nanociência como ciência central engloba as mais diversas áreas do conhecimento e possibilita ao homem explorar suas propriedades em prol do desenvolvimento da sociedade. Vale destacar que muitos desses benefícios já são uma realidade. Outros, ainda, esperam promissoramente para serem desenvolvidos e/ou aprimorados..... 28

Figura 2. Evolução das energias entre os orbitais de fronteira e das densidades de estado conforme diminui o número de átomos do sistema[5]. 31

Figura 3. (A) Representação esquemática da dupla camada elétrica na superfície de uma nanopartícula esférica genérica. (B) Energia potencial de interação partícula-partícula em função da distância de separação entre elas[15]..... 35

Figura 4. (A) Aparato experimental usado na síntese dos materiais e na captura dos espectros RGB. (B) Iluminação artificial do balão. (C) Representação esquemática do tipo de radiação capturada pela câmera CCD. 48

Figura 5. (A) Visão geral do aparato utilizado nas medidas de susceptibilidade e medidas magnetoforéticas. (I) Balança analítica. (II) Dispositivo composto por um microtubo de plástico precisamente inserido em um anel de prata que está dentro de uma haste feita por um tudo não-magnético de RMN. (III) Base de suporte. (IV) Fonte difusa de luz usada para ajustar o posicionamento transversal do microtubo de plástico. (V) Imã cilíndrico miniaturizado comercial de $Nd_2Fe_{14}B$ (1,1T) 2,0 cm x 1,0 cm, posicionado em cima do arranjo de Lego®. (B) Detalhes da montagem do arranjo de Lego®, a direção de movimentação e dimensões do imã. (C) Visão lateral para alinhamento ao longo do eixo longitudinal. (D) Detalhes das dimensões do microtubo de plástico. 50

Figura 6. Cores dos principais óxidos de ferro quando em pó[18]..... 53

Figura 7. (A) Representação esquemática dos principais tipos de comportamentos magnéticos existentes. (B) Como se comporta a susceptibilidade magnética em função da temperatura do sistema. São destacadas as temperaturas das quais o comportamento espontâneo deixa de existir. 61

Figura 8. Arranjo de spins dos íons de ferro na magnetita. Os íons Fe(II) e Fe(III), nos sítios tetraédricos são acoplados antiferromagneticamente via supertroca (A) a partir de um ligante em ponte, no caso, o oxigênio. Já no sítio octaédrico, os íons de ferro são acoplados ferromagneticamente via dupla-troca (B) associada com a transferência intereletrônica entre os íons. 62

Figura 9. (A) A formação de domínios magnéticos acontece em detrimento da redução da energia magnetostática. (B) Entre os domínios formados, existe uma região de transição, denominada parede de Block que é dependente do tamanho e da natureza do material. 63

Figura 10. Representação esquemática de como se comporta o momento magnético individual de cada partícula na presença (I) e na ausência (II) de um campo magnético externo considerando a partícula esférica, que não interage com outras e cujas dimensões são próximas a de um único domínio. 65

Figura 11. Curva de magnetização em função do campo aplicado para um material que não apresenta histerese (I) e outro que apresenta histerese (II). 71

Figura 12. (A) Mecanismo recorrente quando da adição lenta da base sob a solução dos sais de ferro. Como fase intermediária, encontra-se a goethita, termodinamicamente estável. (B) Mecanismo recorrente quando da adição rápida da base sob a solução dos sais de ferro. Como fase intermediária, encontra-se o hidróxido ferroso, que terá sua formação favorecia pelo alto valor de pH local. (C) Provável mecanismo de formação da magnetita para o presente trabalho. 81

Figura 13. Espectros vibracionais na região do infravermelho. (A) Em preto, o espectro da nanopartícula magnética antes da adição do ácido cítrico. (B) Em vermelho, o espectro da nanopartícula magnética após a adição de ácido cítrico. 85

Figura 14. (A) Análise térmica da nanopartícula de óxido de ferro. Em azul, a perda de massa. Em preto, a curva de DTA para elucidação dos processos térmicos envolvidos. São evidenciados dois eventos em que ocorrem transições de fase da magnetita para maghemita, 1), e da maghemita para hematita, 2). (B) Análise térmica do ligante puro, ácido cítrico. (C) Análise térmica da nanopartícula de óxido de ferro funcionalizada com citrato. São mostrados a posição original dos eventos 1) e 2). (D) Análise por espectrometria de massas acoplada à análise térmica evidenciando a saída do fragmento m/z = 44. 88

Figura 15. Difração de elétrons por área selecionada mostra a existência de planos característicos da magnetita. A imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão, em destaque, corrobora a ideia da interação interpartículas. 91

Figura 16. Imagens obtidas por microscopia de escaneamento por sonda, em tapping, no modo topográfico e de fase, respectivamente. Em destaque podemos ver a interação interpartículas bem como uma quantidade apreciável de ligante voltado para fora das partículas, conferindo-lhe, portanto, funcionalidade. 92

Figura 17. (Esquerda) Espectros na região do infravermelho para todas as amostras retiradas em 1) 0 minutos, 2) 30 minutos, 3) 60 minutos, 4) 120 minutos e 5) após adição de 10 mL de solução HNO_3, 0,1 $mol.L^{-1}$ a 70 °C. Em destaque, cinco importantes regiões que sofrem modificações durante o processo de borbulhamento. (Direita) Espectros Raman para as mesmas amostras retiradas nos tempos supracitados. Em destaque, o deslocamento do modo A_{1g} durante o processo de borbulhamento. 97

Figura 18. Sequência de difratogramas para as cinco amostras retiradas durante o processo de borbulhamento de ar, confirmando a completa transição de fase após 120 minutos de borbulhamento. Em (5), a conversão de maghemita para hematita só acontece pelo tratamento do primeiro com solução de ácido nítrico. 99

Figura 19. Curvas de magnetização (M) por campo aplicado (H) para as cinco amostras retiradas durante o processo de borbulhamento de ar. Fica perceptível o comportamento superparamagnético das nanopartículas mesmo após as transições de fase. 100

Figura 20. Representação pictórica do produto final obtido após 60 minutos de borbulhamento de ar a 98 °C. A oxidação de todo Fe(II) favorece a ligação do citrato na superfície da partícula bem como o surgimento de vacâncias passíveis de serem ocupadas pelo ligante em questão. 101

Figura 21. Representação esquemática de uma das possíveis estruturas do ácido húmico. Estão destacadas os principais grupamentos e funções da molécula. 103

Figura 22. Representação esquemática da funcionalização das nanopartículas de óxido de ferro. Embaixo, temos imagens obtidas por microscopia de escaneamento por sonda, em tapping, no modo topográfico (A) e de fase (B), respectivamente, evidenciando a formação de múltiplos núcleos de óxido de ferro recobertos com o ácido húmico. Esse comportamento pode favorecer a captura de metais. 105

Figura 23. (Esquerda) Quatro tubos contendo todos os metais em concentração conhecida juntamente com as nanopartículas magnéticas funcionalizadas com ácido húmico nas concentrações mostradas (1,0 %, 0,5 %, 0,25% e 0,10 % em massa). (Direita) Processo de sedimentação magnética realizada pelos alunos. 106

Figura 24. (A) Análise quantitativa do sobrenadante por fluorescência de raio-x. O padrão interno utilizado foi de Gálio. (B) Concentrações finais obtidas após o tratamento das soluções com as nanopartículas. 107

Figura 25. Representação esquemática da funcionalização das nanopartículas de óxido de ferro. Embaixo, temos imagens obtidas por microscopia de escaneamento por sonda, em tapping, no modo topográfico (A) e de fase (B), respectivamente, evidenciando a formação de múltiplos núcleos de óxido de ferro recobertos com a CMC. 110

Figura 26. Balança de Faraday. Em destaque, a região em que a amostra é colocada, cujo gradiente de campo é igual a zero (H_0 = constante) e, a força magnética gerada, cuja função é diretamente proporcional ao campo aplicado. 113

Figura 27. (A) e (B) Fotos de parte do aparato responsável pelo deslocamento vertical do imã. São destacados os dois extremos trabalhados. (C) Caracterização de como varia a massa aparente (a diferença entre o valor antes e depois da aplicação de campo) em função da distância entre o microtubo e o imã. (D) Normalização dos dados obtidos em (C). (E) Comparação de resposta magnética de uma amostra usada como

modelo e o padrão. (F) Curvas de magnetização (M) por Campo aplicado (H) obtido em um magnetômetro de amostra vibrante. 116

Figura 28. (A) Representação esquemática de como acontece a formação da imagem para calibração transversal do posicionamento. (B) Calibração longitudinal a partir do posicionamento do anteparo em região medial às delimitações do anteparo. 118

Figura 29. (A) Time-lapse do processo magnetoforético. (B) Como a massa aparente varia com o decorrer do tempo, para várias alturas. (C) Qual a massa aparente final para determinada altura. (D) e (E) Zoom na região inicial da sedimentação para alturas de 2,0 cm e 0,4 cm. 122

Figura 30. (A) Representação pictórica da nanopartícula de óxido de ferro recoberta com DTPA. (B) Esquema da primeira medida realizada para a análise magnetoforética. Conferência da massa aparente de solução de Dy(III). (C) Esquema do sistema magnetoforéticos após a adição das nanopartículas. (D) Com a ação do campo externo, essas partículas capturam o Dy(III) em solução e sedimentam no fundo do microtubo. 123

Figura 31. (A) Curvas de sedimentação magnetoforética para a nanopartícula na presença de íons Dy(III) (curva b) e na ausência de íons Dy(III) (curva a). (B) Representação esquemática do tipo de interação magnética entre o núcleo de óxido de ferro e o íons Dy(III) quando complexado pelo DTPA. 124

Figura 32. (A) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura de aglomerados de nanopartículas após a interação com ions Dy(III). (B) Mapa elementar obtido por energia dispersiva. (C) Zoom da região destacada evidenciando a presença de Dy, Fe, C e Si. 125

Figura 33. Representação esquemática dos tipos de transição de gap direto e gap indireto bem como a relação entre espaço real e espaço recíproco. 128

Figura 34. (A) Representação esquemática da formação do éxciton após sensibilização seguido da band edge emission (verde) e/ou seguido da emissão trapeada (laranja). A seta preta representa as relaxações não-radiativas. (B) Diagrama de níveis de energia para as transições em (A) (modificado[73]). 130

Figura 35. Representação esquemática da relação entre o distanciamento energético das bandas de condução e valência e o comprimento de onda de emissão do semicondutor nanocristalinos. 135

Figura 36. Correspondência entre os valores de E_g e os tipos mais comuns de semicondutores nanocristalinos bem como suas respectivas faixas de emissão (modificado[77]). 136

Figura 37. Representação esquemática do procedimento sintético dos quantum dots em água (modificado[80]). 140

Figura 38. Solubilização do sal de Cd(II) e a posterior formação das espécies Inter01, Inter02 e Inter03. (A) Adição do ácido 3-MPA. Formação do Inter01. (B) Adições sucessivas e lentas de 100 mL de NaOH 1,0 mol.L^{-1}. (C) Adição rápida do volume de NaOH 1,0 mol.L^{-1} suficiente para atingir um pH final de 9,0. 143

Figura 39. Caracterizações por análise elementar, espectroscopia de emissão atômica e espectroscopia de fluorescência de raio-x. Em destaque, na esquerda, encontra-se a análise realizada por TXRF evidenciando a ausência dos picos SKα_1 e SKα_2 para o Inter 03. 144

Figura 40. (Esquerda) Análise termogravimétrica do Inter01. (Direita) Análise termogravimétrica do Inter03. Em destaque, podemos ver o material antes e depois do aquecimento. 145

Figura 41. (A) Espectros obtidos por termogravimetria de massas mostrando quais são os fragmentos desprendidos para cada temperatura. Em destaque, podemos ver a primeira derivada da perda de massa do Inter01. (B) Sugestões de possíveis fragmentos formados que justifiquem os aparecimentos dos sinais. 146

Figura 42. (A) Espectro de infravermelho do Inter01 mostrando as possibilidades de coordenação da carbonila. (B) Espectro Raman do Inter01. (C) e (D) Cálculos DFT evidenciando uma coordenação preferencial da carbonila ao Cd(II). 148

Figura 43. Representação esquemática da estrutura do Inter01. 150

Figura 44. (A) e (B) Fotos tiradas sem e com excitação em 365 nm respectivamente. (C) Espectros de fluorescência para as 4 alíquotas indicadas, retiradas ao decorrer do processo sintético. (D) Análise da variação do tamanho médio dos cristais em função do tempo reacional. 153

Figura 45. (A) Espectro RGB padrão em que são acompanhadas as componentes vermelha, verde e azul em função do tempo reacional. (B) Correspondência com a espectrofotometria eletrônica mostrando quando as componentes começam a ser absorvidas. (C) Modelo explicativo para justificar o comportamento de aumento e queda das componentes. (D) Zoom na região de 0 a 10 minutos em que são destacados o período de indução (A), o momento de nucleação (B) e a partir de qual instante a partícula começa a crescer (C). 154

Figura 46. Gráfico de calibração que correlaciona os valores assumidos pelas componentes vermelha e verde e as características óptico-estruturais do material. .. 156

Figura 47. (A) Espectro RGB para uma síntese de proporção 1,0:0,5:2,8 (Cd:Te:3-MPA). (B) Espectro RGB para uma síntese de proporção 1,0:0,5:3,2 (Cd:Te:3-MPA). (C) Espectro RGB para uma síntese de proporção 1,0:0,5:3,7 (Cd:Te:3-MPA). 157

Figura 48. (A) Espectro de fluorescência de raio-x indicando a presença das transições características do enxofre, do cádmio e do telúrio. Está destacado que, para as duas condições sintéticas extremas, cujas concentrações de 3-MPA variam, o sinal

referente ao enxofre da síntese com mais 3-MPA, é maior do que o sinal do enxofre da síntese com menos 3-MPA. (B) Espectro de infravermelho para as quatro sínteses realizadas. Em destaque, a seta indica um aumento da concentração de 3-MPA na síntese..... 158

Figura 49. Compilado de espectros de absorção e de fluorescência para três alíquotas retiradas em tempos diferentes para quatro condições sintéticas distintas cuja concentração de ligante varia conforme mostrado. 159

Figura 50. (Esquerda) Primeiros 10 minutos reacionais para a síntese de proporção 1,0:0,5:2,3 (Cd:Te:3-MPA). São mostrados o momento de injeção do calcogênio (I), o período de indução (A) e o momento da nucleação (II). (Direita) Primeiros 10 minutos reacionais para a síntese de proporção 1,0:0,5:3,7 (Cd:Te:3-MPA). São mostrados o momento de injeção do calcogênio (I), o período de indução (A) e o momento da nucleação (II). 160

Figura 51. Influência da diluição nos espectros de fluorescência das quatro amostras obtidas para cada síntese em que a concentração de 3-MPA foi alterada. 161

Figura 52. Diferentes formas de sintetizar nanocompósitos magneto-fluorescentes..... 164

Figura 53. Representação esquemática do processo de formação das nanopartículas magnéticas com CdTe recobertas com tetraetilortosilicato (TEOS). As setas indicam as principais etapas de adição. (I) Adição da suspensão de partículas magnéticas. (II) Adição do ácido oleico. (III) Adição da suspensão dos quantum dots. (IV), (V) e (VI) Processo de hidrólise, condensação e formação do recobrimento..... 170

Figura 54. (A) Representação pictórica da formação do nanocompósito magneto-fluorescente. (B) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do nanocompósito formado. (C) Diferenciação entre as partículas pelo espaçamento interplanar. Em destaque, o CTAB atuando como espaçador..... 174

Figura 55. (A) Características ópticas dos nanomateriais de partida e dos nanocompósitos magneto-fluorescentes formados. (B) Curvas de magnetização versus campo aplicado para as amostras antes e após a oxidação assistida e, para os nanocompósitos magneto-fluorescentes..... 175

Figura 56. Sequência de fotos tiradas durante a aplicação de um campo magnético externo aos nanocompósitos magneto-fluorescentes, MaghNP@QDR e MaghNP@QDG, dispersos em acetona..... 176

Figura 57. (A) Corpo de prova padrão para controle de qualidade das partículas magnéticas. (B) Representação esquemática do ensaio por partículas magnéticas. Na presença do fluxo de campo, as partículas são aplicadas. Em seguida, elas se depositam preferencialmente nas fissuras da peça, que serão identificadas após inspeção visual. 179

Figura 58. (A) Cartão magnético utilizado no primeiro teste de eficiência das partículas. Como podemos ver, não é possível visualizar as linhas magnetizadas. (B) Após a aplicação da suspensão em cima das fendas, é possível observar que elas assumem uma orientação específica. Em destaque, 1) representa a região em que as MaghNP@QDG foram colocadas. Em 2), a região em que as MaghNP@QDR. 183

Figura 59. (Esquerda) Concentrações utilizadas nos ensaios de modificação de superfície. (A) – (D) Imagens por microscopia de fluorescência para os quantum dots que emitem no verde, no amarelo, no laranja e no vermelho. A barra de escala é de 10 μm. 186

Figura 60. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para um quantum dot logo após a primeira etapa de recobrimento (em cima) e para o mesmo quantum dot logo após o término dos processos de recobrimento. São destacadas as propriedades luminescentes do material e a distribuição média dos tamanhos do cristal. 188

Figura 61. (Em cima) Representação esquemática das etapas sintéticas de ancoramento da proteína de reconhecimento do fator de necrose tumoral. (Embaixo) Imagens obtidas da célula saudável e das células com fator de necrose tumoral após interação com os quantum dots. 190

Figura 62. (Esquerda) Sobreposição dos espectros de absorção dos quantum dots e o espectro de emissão dos nanotubos de LDH/CdTe@3-MPA. (Direita) Espectro de excitação dos nanotubos de LDH/CdTe@3-MPA. 191

Figura 63. (A) e (B) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os nanotubos de LDH antes do tratamento com os quantum dots. (C) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão para os nanutobos de LDH/CdTe@3-MPA[115]. 192

Figura 64. (Em cima) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para duas nanopartículas de ouro produzidas variando-se a concentração de CMC. (Embaixo) Testes de troca de ligante pelo uso da espectrofotometria no UV-visível. 193

Figura 65. (Esquerda) Cinética de formação das nanopartículas de ouro funcionalizadas com ranelato de sódio na proporção de 2:1 (Au:Ran). (Direita) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão evidenciando a formação de uma grande maioria de partículas muito pequenas com a presença de poucas grandes. . 194

Figura 66. (A) Fotos do dia de gravação do Programa Educacional de Nanociência & Nanotecnologia. (B) Fotos das atividades desenvolvidas juntamente com os alunos do 3º ensino médio do Colégio Santa Cruz. (C) Fotos das atividades desenvolvidas juntamente com os alunos do 3º ensino médio do Colégio Visconde de Porto Seguro. 197

LISTA DE ABREVIATURAS

Serão colocadas aqui apenas as abreviaturas correspondentes aos materiais de partida desenvolvidos no Brasil e às nanopartículas conjugadas magneto-fluorescentes produzidas.

MagNP@CIT: Nanopartículas de magnetita funcionalizadas com citrato;

MaghNP@CIT: Nanopartículas de maghemita funcionalizadas com citrato;

MagNP@AH: Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro funcionalizadas com ácido húmico;

MagNP@CMC: Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro funcionalizadas com carboximetilcelulose;

CdTe@3MPA: Semicondutores nanocristalinos de telureto de cádmio funcionalizados com ácido 3-mercaptopropiônico;

MaghNP@QDR: Nanopartículas de maghemita conjugadas aos CdTe@3MPA com emissão no vermelho;

MaghNP@QDG: Nanopartículas de maghemita conjugadas aos CdTe@3MPA com emissão no verde.

SUMÁRIO

RESUMO 28

ABSTRACT 29

LISTA DE FIGURAS 30

LISTA DE ABREVIATURAS 37

I – APRESENTAÇÃO 26

1 – Introdução Geral 29

1. 1 – Estruturas em nanoescala e seus papéis na Nanotecnologia 29

1. 2 – Estabilização de nanopartículas e teoria DLVO 32

II – MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS 36

III – PARTE EXPERIMENTAL 38

1 – Sínteses 38

1. 1 – Síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) em água 38

1. 2 – Síntese das nanopartículas de maghemita (γ-Fe_2O_3) em água 40

1. 3 – Síntese dos semicondutores nanocristalinos do tipo II-VI em água 40

1. 4 – Síntese dos nanocompósitos magneto-fluorescentes em água 41

2 – Materiais e Métodos 43

2. 1 – Reagentes 43

2. 2 – Técnicas experimentais 43

CAPÍTULO 1 51

NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO 51

1 – Introdução 51

1. 1 – Óxidos de ferro e óxido-hidróxidos de ferro 51

1. 1. 1 – Magnetita (Fe_3O_4) 54

1. 1. 2 – Maghemita (γ-Fe_2O_3) 55

1. 1. 3 – Hematita (α-Fe_2O_3) 55

1. 2 – Magnetismo 57

1. 2. 1 – Comportamentos magnéticos 57
1. 2. 2 – Anisotropia magnética 63
1. 2. 3 – Regime superparamagnético 64
1. 2. 4 – Conjuntos de partículas e função de Langevin 67
1. 2. 5 – Histerese magnética 70

2 – Resultados e Discussão 73
2.1 – MagNP@CIT 77
2.2 – MagNP@AH 102
2.3 – MagNP@CMC 109
2.4 – Medidas de Magnetização por Pesagem Externa (MPE) 112

3 – Conclusões Parciais 126

CAPÍTULO 2 127

SEMICONDUTORES NANOCRISTALINOS DO TIPO II-VI 127

1 – Introdução 127
1. 1 – Semicondutores 127
1. 1. 1 – Pontos Quânticos – Quantum Dots (QDs) 129
1. 1. 1. 1 – Confinamento quântico em semicondutores nanocristalinos 130
1. 1. 1. 2 – Classificação e métodos de produção 135

2 – Resultados e Discussão 137
2.1 – CdTe@3-MPA 141
2.2 – Análise de Imagem em Tempo Real (MasterView). 151

3 – Conclusões Parciais 162

CAPÍTULO 3 163

NANOCOMPÓSITOS MAGNETO-FLUORESCENTES 163

1 – Introdução 163
1. 1 – Transferência de energia por ressonância de Förster (FRET) 166
1. 2 – Escolha da metodologia de ancoramento 167

2 – Resultados e Discussão 172

3 – Conclusões Parciais 177

CAPÍTULO 4 178

ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS 178

1 – Introdução 178

1. 2 – Metal-Chek do Brasil Ind. E Com. LTDA 180

2 – Resultados e Discussão 182

3 – Conclusões Parciais 184

IV – TRABALHOS PARALELOS E COLABORAÇÕES 185

V – DESCARTE DE RESÍDUOS / PRECAUÇÕES 198

VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS 203

VII – APÊNDICE 01 206

VIII – APÊNDICE 02 207

IX – SÚMULA CURRICULAR 209

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

I – APRESENTAÇÃO

Caro leitor, primeiramente quero lhe apresentar o escopo do meu trabalho, começando com alguns questionamentos:

Do que é feito o mundo? Como é feito o mundo? Do que você é feito? Como você é feito? Essas são perguntas que você certamente já se fez e que são inerentes ao ser humano. Você sabe, obviamente, que seu cérebro é formado por células chamadas neurônios; são elas que permitem, neste instante, que você leia este trabalho. Esses neurônios, são formados por milhões de moléculas capazes de interagir, transformar e consumir energia, bem como sintetizar e decompor outras tantas moléculas, criando e respondendo aos mais variados estímulos. Bem, apesar da aparente simplicidade, é difícil entender exatamente como tudo está acontecendo.

Vamos considerar um ato relativamente banal do dia a dia: reconhecer sua mãe. Saber que aquele rosto é o da sua mãe requer uma quantidade quase que infinita de processamento de dados, de sinais luminosos enviados ao córtex cerebral que reconhece, dentre tantas outras informações contidas nele, que aquele rosto é o da sua mãe e a resposta, mais do que imediata, induz as contrações musculares necessárias para expressar um sorriso, um abraço e, assim, em um conjunto de emoções, o ato se conclui, no mesmo intervalo de tempo em que outros muitos multiprocessamentos estão ocorrendo.

Se pensarmos um pouquinho, você com toda sua complexidade, tamanho, emoções, memórias e projetos de vida, surgiu da fusão de duas células microscópicas, cada uma trazendo uma informação genética em imensas moléculas chamadas de

DNA. Não é extraordinário que essa imensa molécula possa caber no núcleo de uma célula que você só pode ver em um microscópio e que ela seja tão especializada que possa ser capaz de formar seu cérebro, seu coração, seus rins e tudo aquilo usado para reconhecer sua mãe? Imagina, então, se fossemos capazes de controlar tais processos, de manipular essas moléculas gigantes e de entender como produzi-las em prol de um bem maior à sociedade?

Pois bem, o ser-humano é capaz. Pode ainda melhorar a performance dos seus celulares e das suas televisões. É capaz ainda de fazer com que seu alimento não estrague facilmente, de impedir que a sujeira acumule no vidro do seu carro, de evitar que você suje sua roupa social em um almoço ali no bar ao lado. Pode ainda fazer gravações magnéticas, curar doenças ao mesmo tempo em que realiza seus diagnósticos, desenvolver baterias com uma infinidade de ciclos ou superfícies extremamente condutoras. Mas, você pode estar se perguntando, como?

Bem, seja bem-vindo caro leitor, ao mundo da nanociência! Entretanto, antes de mais nada, preciso que entenda uma clara diferença entre nanociência e nanotecnologia. A nanociência busca entender os efeitos e as influências do tamanho nas propriedades dos materiais. Já, a nanotecnologia, explora comercialmente os efeitos das propriedades em nanoescala para criar dispositivos uteis a sociedade[1,2]. Bem, ambos serão contemplados nessa tese. A nanociência nos permitirá entender todo o desenvolvimento dos materiais de partida aqui contidos na tese, sendo eles as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e os semicondutores nanocristalinos do tipo II-VI e, finalmente, a nanotecnologia será exemplificada a partir do desenvolvimento dos nanossistemas conjugados, magneto-fluorescentes, como promissores materiais que poderão ser explorados comercialmente uma vez que os efeitos de suas propriedades em nanoescala podem criar dispositivos tecnológicos úteis para a sociedade, que vem se beneficiando com o advento dessa ciência nas mais diversas á-

[1]Glotzer, S.; *ACS Nano*, **2015**, 8(3), 2215-2217.
[2]Toumey, C.; *Nature Nanotechnology*, **2015**, 10, 291-292.

reas do conhecimento, como exemplificado pela Figura 1.

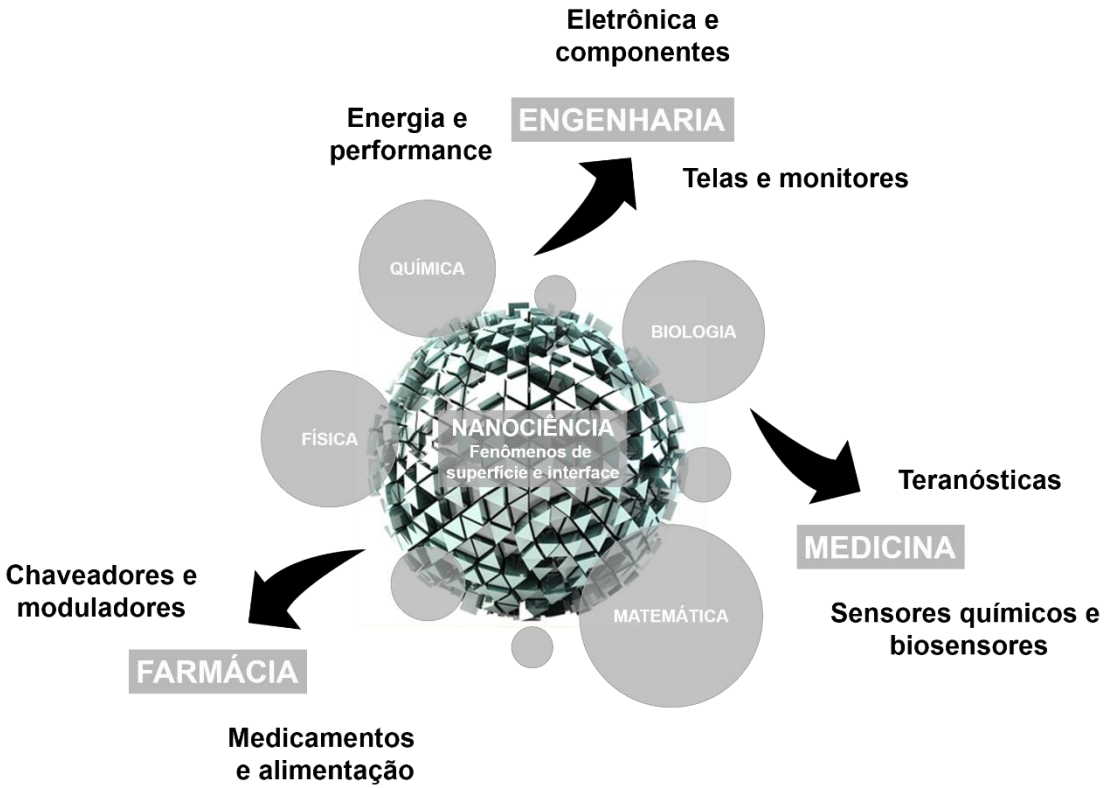


Figura 1. A nanociência como ciência central engloba as mais diversas áreas do conhecimento e possibilita ao homem explorar suas propriedades em prol do desenvolvimento da sociedade. Vale destacar que muitos desses benefícios já são uma realidade. Outros, ainda, esperam promissoramente para serem desenvolvidos e/ou aprimorados.

Sem mais delongas e devidamente apresentado ao escopo dessa tese, sente-se e aproveite. Espero que goste da temática, das discussões e, não menos importante, dos resultados obtidos durante esse tempo.

1 – Introdução Geral

1. 1 – Estruturas em nanoescala e seus papéis na Nanotecnologia

Em seu conceito mais amplo, o estudo e a compreensão de estruturas em escala molecular e a manipulação de materiais em escala atômica (cerca de décimos de nanômetro), caracteriza e define o ramo da nanociência[3]. Sendo considerada o último grande desafio científico e tecnológico da humanidade, assim como foram as máquinas a vapor e a revolução industrial entre 1760 e 1830, os computadores e a eletrônica a partir de 1970, a nanociência possibilitou ao homem o controle da matéria em escala atômico-molecular e, por conseguinte, a capacidade de estudar eventos até então pouco conhecidos como os decorrentes do confinamento quântico e do controle dos processos nas dimensões do tempo, espaço e energia.

Quando dizemos que a nanociência engloba fenômenos de superfície e de interface, como consta na Figura 1, estamos querendo dizer que superfícies, em termos gerais, podem ser tratadas como um ambiente particular uma vez que seus átomos e moléculas experimentam ambientes químicos diferentes das do seio do material, o que altera significativamente suas reatividades, mobilidades e propriedades físico-químicas. Em escala nanométrica, essas propriedades acabam dependendo, em grande parte, das características da superfície e de suas interfaces, já que a quantidade relativa de entidades expostas aumenta conforme o tamanho do material diminui.

Parece não ser uma informação relevante, mas quando dizemos que maior é a quantidade de átomos expostos, maior também são os sítios de coordenação dos átomos da superfície que não estão completos. E isso possibilita a ligação de uma ou mais bases de Lewis, comumente denominadas de ligantes.

---

[3]Joachim, C.; *Nature Materials*, **2005**, 4, 107-109.

Dessa forma, as diferentes afinidades que observamos entre tais ligantes e as nanopartículas das mais variadas naturezas e composições, sugere uma similitude com a química de coordenação do íon metálico em questão.

A primeira abordagem teórica das interações, ditas ácido-base, foi formulada por Klopman[4]. Em sua teoria, quando dois sistemas R e S interagem, a energia total de perturbação provém de dois tipos de efeitos: (1) efeitos de associação devidos à atração eletrostática entre as espécies, corrigida pela variação na energia de solvatação e (2) efeitos de interações de compartilhamento de carga, os quais dão origens à ligação covalente. O processo total pode ser esquematizado da seguinte maneira, como mostra a Equação Química 1.

$$R^-(solv) + S^+(solv) \xrightarrow{(1)} R^-(solv)S^+(solv) \xrightarrow{(2)} (R^{\delta-}S^{\delta+})(solv) + (solv) \qquad (1)$$

Como podemos ver, os efeitos de associação incluem, portanto, dois termos. O primeiro refere-se às interações eletrostáticas e o segundo às variações na energia resultantes da quebra parcial da esfera de solvatação que serão melhor abordados com o decorrer da tese.

O fato é que essa redução no tamanho dos materiais acaba por induzir o surgimento de características intermediárias entre as propriedades de átomos e moléculas, descritas pela mecânica quântica, e aquelas dos sistemas macroscópicos, modelados pela física clássica. Interessante salientar que essas propriedades são intrinsecamente relacionadas à extensão de sobreposição entre os orbitais de fronteira, seja ele um sólido estendido ou um átomo. A Figura 2 mostra esquematicamente a evolução das energias entre os orbitais de fronteira (δ) e da densidade de estados conforme o número de átomos muda.

Como podemos ver, conforme o número de átomos do material diminui, maior é a energia entre seus orbitais de fronteira.

[4]Klopman, G.; *Journal of American Chemical Society*, **1968**, 90(2), 223-234.

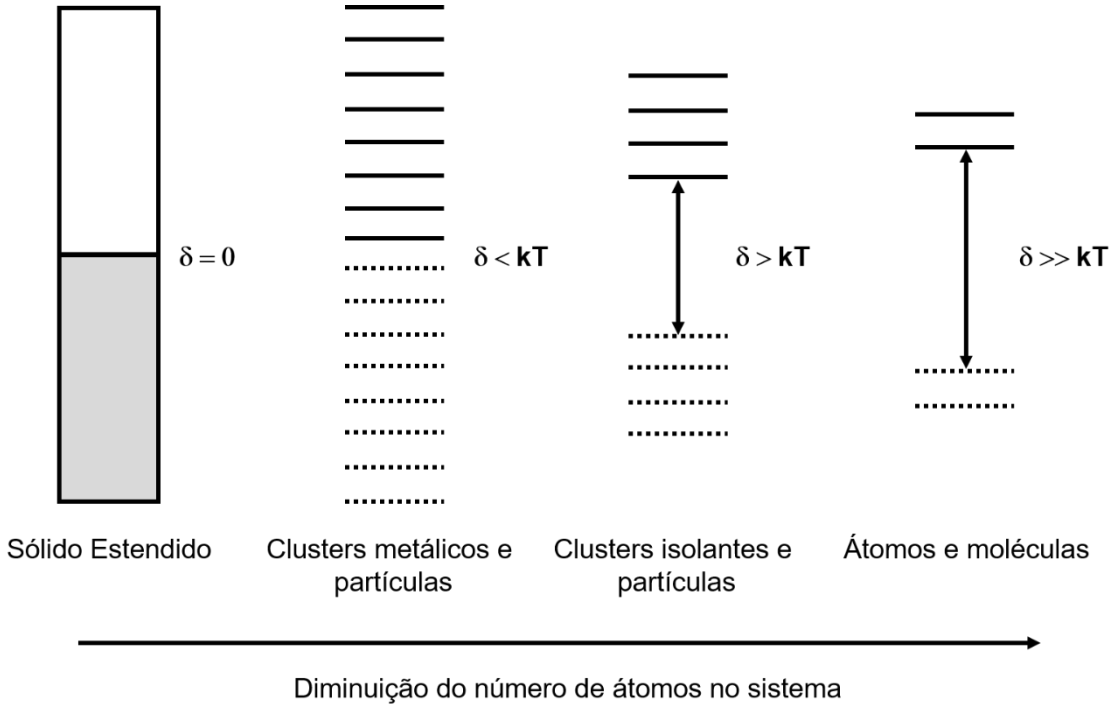


Figura 2. Evolução das energias entre os orbitais de fronteira e das densidades de estado conforme diminui o número de átomos do sistema[5].

Entretanto, menor passa a ser a densidade de estados uma vez que estamos, agora, limitados pelo tamanho do material.

Pois bem, uma vez entendido, em linhas gerais, que novas propriedades surgem conforme diminuímos o tamanho do nosso material, em decorrência da maior exposição de seus átomos da superfície, a questão agora é saber como produzir um material nessa ordem de grandeza. Na concepção de Jean-Marie Lehn[6] à Química Supramolecular, “reconhecimento molecular, automontagem, efeito memória, transferências eletrônicas direcionadas e portas lógicas” são vitais em síntese de materiais nanométricos.

Métodos de construção a partir deste escopo baseiam-se na coordenação de íons metálicos e ligantes ou uso de interações intermoleculares hierárquicas. Estratégias de coordenação de íons metálicos e ligantes são as rotas sintéticas pioneiras à montagem de estruturas supramoleculares comparáveis às denominadas

[5] (modificado) Roduner, E.; *Chemical Society Reviews*, **2006**, 35, 583-592.
[6] Lehn, J.-M.; *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1988, 27(1), 89-112.

metaloenzimas[7] e sua regulação alostérica[8]. Sistemas supramoleculares nascem ainda em função de interações intermoleculares abrangendo desde a natureza polar, *íon-dipolo* e *dipolo-dipolo*, a apolar, f*orças de van der Waals*. Abordam ainda as *Ligações de hidrogênio* que são orientadas no espaço.

De maneira geral, existem dois modos básicos de se produzirem materiais em escala nanométrica. O primeiro consiste na sua produção a partir de sólidos estendidos ou estruturas macroscópicas, também conhecido como construção de cima para baixo, *top-down* do inglês. O segundo modo consiste na manipulação e reunião de átomos e moléculas para o mesmo fim, também conhecido como construção de baixo para cima, *bottom-up* do inglês. Entretanto, o grande desafio das metodologias hoje existentes, desenvolvidas para a preparação de nanoestruturas, está na obtenção de sistemas estáveis, com alto controle de tamanho, forma e propriedades físico-químicas superficiais. O domínio sobre essas variáveis durante seu preparo, portanto, é um fator determinante para a obtenção de materiais de alta qualidade para os quais se destinam.

1. 2 – Estabilização de nanopartículas e teoria DLVO

A estabilidade coloidal de nanopartículas pode ser vista em termos da variação de energia livre em função da distância de separação das partículas em um sistema qualquer. Essa separação por sua vez pode ser decorrente de fatores estéricos (fatores mecânicos) e de fatores elétricos.

A estabilização estérica envolve a adsorção ou recobrimento da superfície das partículas por moléculas ou polímeros, o que minimiza as interações efetivas entre as partículas. A força de repulsão que atua entre as camadas de ligantes adsorvidos na superfície das partículas é suficientemente grande para mantê-las estáveis (dispersas).

[7] Lu, Y.; *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2006, 45, 5588-5601.
[8] Kovbasyuk, L., Krämer, R.; *Chemical Review*, 2004, 104, 3161-3187.

Porém, se essa força de repulsão não for significativamente forte, as forças atrativas de *Van der Waals* podem prevalecer entre as partículas, a ponto de provocar a instabilidade da suspensão. Já, a estabilização eletrostática, é o efeito gerado pela ação da força elétrica repulsiva provocada pela interação das partículas, devido à distribuição de espécies de mesma carga em suas superfícies. Vejamos.

De maneira geral, a superfície de uma partícula em um líquido pode adquirir cargas através de dois mecanismos: ionização ou dissociação de grupos superficiais (como, por exemplo, grupos amina ou silanóis) ou ainda pela adsorção de íons da solução à superfície carregada ou não.

Essas cargas superficiais, por sua vez, interagem fortemente com contra-íons de cargas opostas (camada de Stern). Além dessa camada, existe ainda uma região mais externa, denominada camada difusa, onde os íons interagem com menor intensidade. Dentro dessa camada difusa há um limite (superfície hidrodinâmica ou plano de cisalhamento) onde os íons e as partículas formam uma entidade estável.

Tudo que estiver dentro desse plano de cisalhamento move-se à mesma velocidade da partícula. Interessante destacar que existe um potencial que rege esse plano e que existe em função da carga da superfície da partícula e da natureza do meio circundante em que a partícula está dispersa, denominado potencial Zeta[9].

Considerando que o limite estabelecido pela camada de Stern e a camada difusa forma a dupla camada elétrica, Boris Dejarguin, Lev Landau, Evert Verweys e Jan Overbeek tentaram formular pela primeira vez uma teoria (DLVO) sobre estabilidade coloidal e que hoje é rotineiramente usada no entendimento das interações entre partículas idênticas (sistemas simétricos) e diferentes (sistemas assimétricos) em dispersões coloidais.

[9] Mcfadyen, P., Fairhurst, D.; *Proceedings of the British Ceramic Society*, 2011, 98, 2-4.

De maneira geral Derjaguin[10], Landau[11], Vervey[12] e Overbeek[13] sugeriram que a estabilidade do sistema coloidal é determinada pela soma das forças atrativas de Van der Waals que quase sempre estão presentes devido as flutuações nos dipolos dos átomos e moléculas e das forças repulsivas da dupla camada elétrica existentes entre as partículas que interagem umas com as outras. A teoria DLVO pode ser descrita pela Equação 2.

$$V_T = V_A + V_R \quad (2)$$

onde, V_A é a energia de atração devido às forças de van der Waals (convencionalmente, a energia de atração adquire sinal negativo), V_R é a energia de repulsão devida às forças elétricas de repulsão (adquire sinal positivo) e V_T é a energia total resultante da interação das energias de atração e repulsão. As forças de van der Waals para duas partículas de mesma natureza, em água ou outro solvente, são sempre atrativas. Essa energia de atração depende da natureza da partícula e do solvente e também da distância entre as partículas, mas, independem de suas cargas, do valor do pH do meio ou da concentração de eletrólitos da solução. Porém, a energia de repulsão resultante da interação entre as duplas camadas elétricas de partículas com cargas superficiais idênticas, é dependente da distância entre as partículas, da magnitude da carga ou potencial de superfície e, em alguns casos, do valor do pH do solvente. As interações elétricas são também sensíveis à natureza e à concentração do eletrólito, mas, a uma dada carga superficial, independem da natureza da partícula[14]. A Figura 3(A) sumariza esquematicamente a dupla camada elétrica e a Figura 3(B), a energia potencial de interação partícula-partícula de acordo com a teoria DLVO que propõe que uma barreira de energia resultante das forças repulsiva e atrativa previne duas partículas de se aderirem.

[10] Derjaguin, B.; *Acta Physico-Chimica*, 1939, 10, 333-346.
[11] Derjaguin, B., Landau, L. D.; *Acta Physico-Chimica*, 1941, 14, 633-662.
[12] Verwey, E. J. W.; *The Journal of Physical Chemistry*, 1947, 51(3), 631-636.
[13] Russel, W. B., Saville, D. A., Schowalter, W. R.; *Colloidal Dispersion*, 1989, University Press Cambridge
[14] Lyklema, J.; *The Colloidal background of flocculation and dewatering*, 1989, Engineering Foundation

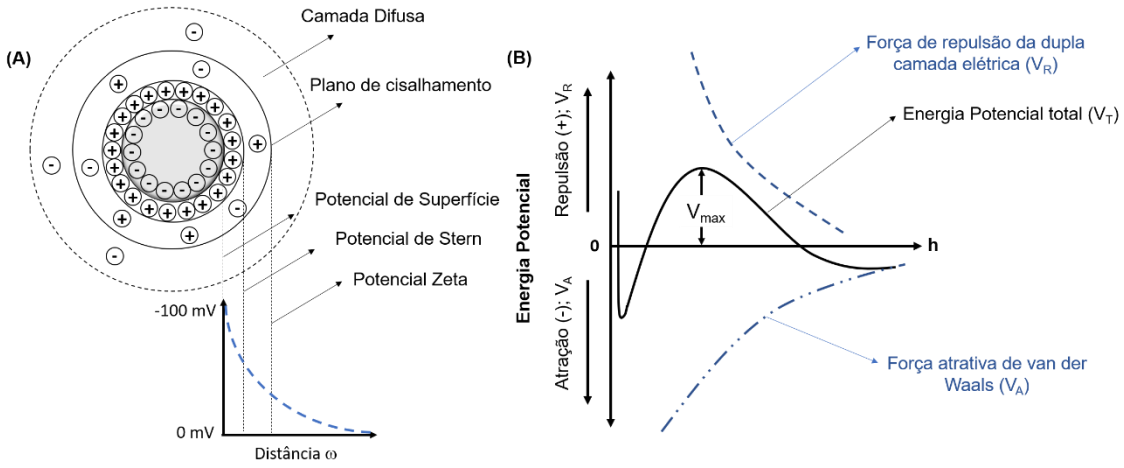


Figura 3. (A) Representação esquemática da dupla camada elétrica na superfície de uma nanopartícula esférica genérica. (B) Energia potencial de interação partícula-partícula em função da distância de separação entre elas[15].

Porém, se as partículas colidem com energia suficiente para superar essa barreira, a força atrativa as aproximará a ponto de ocorrer uma forte adesão, que pode ser irreversível. Então, se as partículas têm uma repulsão suficientemente alta, a dispersão resistirá à floculação e o sistema coloidal será estável. Caso as superfícies das partículas da suspensão coloidal estejam recobertas, a teoria DLVO seguirá o mesmo princípio[16].

Tendo entendido até então que as propriedades em nanoescala são peculiares devido à grande exposição de átomos na superfície das partículas e que um dos grandes desafios enfrentados por aqueles que sintetizam nanomateriais é circunver as dificuldades referentes à estabilização desses materiais, cabem aqui outros tantos questionamentos. Como fazer a estabilização? Como sintetizar, então, essas nanopartículas? Como torná-las tão específicas como as grandes moléculas de DNA antes mencionadas? Como evitar reações secundárias? Espero respondê-las com o decorrer da tese. Espero também poder criar outros tantos questionamentos em você.

[15] (modificado) Junior, M. J., Varanda, L. C. O.; *Quimica Nova na Escola*, 1999, 9-13.
[16] Perez, M. Q., Tovar, E. G., Molina, A. M, Cassou, M. L. Álvarez, R. H.; *ChemPhysChem*, 2003, 4, 234-248.

II – MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Por que “Motivação e Objetivos”? Bem, boa pergunta. Quando comecei o doutorado, eu tinha objetivos a serem cumpridos. Com o passar do tempo, eu passei a ter motivação pela conclusão de tais objetivos. Percebe a diferença? Objetivo é chegar de A até B. Motivação é percurso. Do latim, *movere*, significa “mover para realizar”. Objetivos são importantes, mas eu discordo que sejam mais importantes que o caminho percorrido. É no caminho que aprendemos.

Eu já vinha trabalhando com óxidos de ferro desde minha iniciação científica. Meu objetivo era continuar desenvolvendo novas partículas para aplicações de cunho tecnológico, fosse ela factível ou não. O fato é que isso era objetivo. Entretanto, nos foi apresentado um problema há dois anos atrás, pela empresa MetalChek, que estava interessada na melhoria do material produzido por eles (insumos magneto-fluorescentes para identificação de fendas em ensaios não destrutivos). Não cabe aqui agora explicar o que é isso. Em tempo oportuno, o farei. O fato é que eles nos trouxeram um problema e nos propomos a ajudá-los. Entretanto, o laboratório não desenvolvia materiais magneto-fluorescentes. Surgiu então, a nossa motivação. Tínhamos que iniciar uma nova linha de pesquisa no laboratório.

Todavia, eu sempre gostei de síntese de materiais nanoparticulados de zero dimensão. E eu não queria trabalhar com os fluoróforos que eles trabalhavam. Eu queria algo diferente. Por que não algum semicondutor fluorescente nanoparticulado que pudesse suprir a necessidade deles e que me desse a opção de obter as mais variadas cores dentro do espectro visível?

Em decorrência disso, surgiram definitivamente meus objetivos e os caminhos que eu teria que percorrer para desenvolver uma nova linha de pesquisa no laboratório. Na verdade, duas coisas novas estavam se iniciando. O desenvolvimento de nanopartículas fluorescentes do tipo II-VI, até então, nunca explorado dentro do laboratório da maneira como foi realizado e a fabricação dos conjugados magneto-fluorescentes a partir do ancoramento desses semicondutores fluorescentes na superfície de nanopartículas de óxido de ferro, também nunca realizado no laboratório.

Dessa maneira, a minha tese se dividiu em quatro grandes objetivos principais ou gerais.

I. Desenvolver e caracterizar nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, em água, sejam elas inéditas ou produzidas por vias sintéticas inéditas, para atuarem como plataformas de ancoramento aos semicondutores fluorescentes do tipo II-VI.

II. Desenvolver e caracterizar os semicondutores nanocristalinos fluorescentes do tipo II-VI, em água, para atuarem como sondas a serem ancoradas nas partículas magnéticas.

III. Desenvolver e caracterizar as nanopartículas conjugadas magneto-fluorescentes a partir da junção dos produtos obtidos em I e II.

IV. Aplicar o material em escala laboratorial nos corpos de prova, viabilizados e adaptados aos ensaios não destrutivos.

Muitos outros objetivos secundários estavam por trás dessas quatro grandes metas mas eu apenas as destacarei no decorrer do texto. Cabem aqui, apenas, as grandes esferas pelas quais norteei meu trabalho durante os últimos três anos e nove meses.

III – PARTE EXPERIMENTAL

1 – Sínteses

(Todas as sínteses aqui reportadas foram realizadas em água ultrapura)

1. 1 – Síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)

As sínteses em água são preferencialmente preparadas pelo método de coprecipitação (caso queira saber de antemão o que é uma reação de coprecipitação, pule para a página 73) sempre modificada de acordo com um ou outro objetivo. Os motivos e as justificativas serão expostos no decorrer da tese. Importante destacar que toda água ultrapura usada nos processos sintéticos descritos a seguir foram desaeradas por trinta minutos. Serão apresentadas aqui três partículas desenvolvidas no doutorado. Entretanto, apenas um tipo delas (nanopartículas de maghemita funcionalizadas com citrato) foi usada no desenvolvimento dos conjugados magneto-fluorescentes. As outras duas, apesar de serem grandes opções em potencial para a mesma aplicação, ainda estão sendo testadas e os procedimentos de incorporação ainda estudados.

1. 1. 1 – Nanopartículas funcionalizadas com citrato (MagNP@CIT)

Tipicamente, a síntese inicia-se com a introdução de 15 mL de solução concentrada de hidróxido de amônio ($NH_{3(aq)}$) em um balão de três vias de 125 mL (balão 01) equipado com agitador mecânico sob fluxo contínuo de nitrogênio industrial (0.5 $L.min^{-1}$). Em seguida, 35 mL de água são adicionados ao balão 01. Concomitantemente, 0,63 mmol (125 mg) de cloreto ferroso tetrahidratado ($FeCl_2.4H_2O$) e 1,26 mmol (340

mg) de cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3.6H_2O$) são solubilizados em um mesmo balão de 50 mL (balão 02) com 25 mL de água, na presença de um agitador mecânico. A reação de formação do óxido inicia-se com a adição da solução dos sais de ferro contidos no balão 02 sobre a solução de amônia contida no balão 01, que está a uma agitação de 1200 rpm, por pressão positiva gerada pela introdução do gás nitrogênio, no balão 02. Após a finalização da adição dos sais, são inseridos 10 mL de solução de ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7.H_2O$), 0.5 $mol.L^{-1}$, ao balão 01 e mantidos sob agitação de 1200 rpm por uma hora. O material é então lavado com água e etanol por 2 vezes e redisperso em água.

1. 1. 2 – Nanopartículas funcionalizadas com ácido húmico (MagNP@AH)

A síntese inicia-se a partir de 1,5 g de ácido húmico que serão dissolvidos em 300 mL de água e 25 mL de solução concentrada de amônia ($NH_{3(aq)}$). A reação acontece em um balão de três vias de 500 mL (balão 01) equipado com um condensador e um agitador mecânico, sob uma manta de aquecimento. Essa mistura é então aquecida até a temperatura de refluxo da água. Em outro balão de duas vias de 125 mL (balão 02), 15 mmol (4,28 g) de sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4.7H_2O$) e 32 mmol (8,56 mg) de cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3.6H_2O$) são solubilizados em 100 mL de água. Essa solução é então rapidamente adicionada ao balão 01 por pressão positiva durante agitação vigorosa de 1000 rpm a qual deve ser mantida durante todo tempo de refluxo. O material é então lavado com água e etanol por 2 vezes e redisperso em água.

1. 1. 3 – Nanopartículas funcionalizadas com carboximetilcelulose (MagNP@CMC)

Inicialmente, uma solução estoque de carboximetilcelulose (solução 1) foi preparada a partir da solubilização de 7.5 g do material em 1000 mL de água. Em seguida, 200 mL da solução 1 foi transferida para um balão de 3 vias de 1000 mL equipado com um condensador e um agitador mecânico. A solução é então aquecida

até 85 ºC sob constante agitação de 1200 rpm. Então, 80 mL de uma solução 85 mmol.L^{-1} de sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4.7H_2O$) são adicionados à solução 1. Concomitantemente, em um balão de 2 vias de 50 mL, são solubilizados 30 mmol (1, 68 g) de hidróxido de potássio (KOH) e 0,35 mmol (35 mg) de nitrato de potássio (KNO_3) em 20 mL de água e, então, na presença de agitador magnético e banho de glicerol, a solução é aquecida até 85 ºC (solução 2). Essa solução é então adicionada rapidamente à solução 1. Após 30 minutos reacionais, a suspensão é resfriada até temperatura ambiente e o precipitado magnético é então lavado com água e etanol por 2 vezes e redisperso em água.

1. 2 – Síntese das nanopartículas de maghemita (γ-Fe_2O_3)

De maneira geral, prepara-se uma suspensão de nanopartículas de magnetita de concentração conhecida (2 g.L^{-1}). Em seguida, 50 mL dessa suspensão são inseridos em um balão de três vias de 125 mL equipado com um condensador, agitação mecânica e um injetor de ar. Essa suspensão é aquecida até a temperatura de refluxo da água. Em seguida, são adicionados 5 mL de uma solução 0,5 mol.L^{-1} do ligante usado em questão (seja ele o ácido cítrico, o ácido húmico ou a CMC). Inicia-se o processo de borbulhamento de ar e mantém-se a suspensão sob agitação vigorosa por cerca de sessenta minutos. As partículas de coloração amarronzada são então precipitadas por troca de solvente, lavadas 2 vezes e redispersas em água.

1. 3 – Síntese das nanopartículas de telureto de cádmio (CdTe)

Apesar dos procedimentos sintéticos de fabricação dos *quantum dots* serem bem reportados na literatura, em meio orgânico, ela ainda não contempla muitas metodologias em água sem a geração de espécies danosas ao ambiente e à saúde humana, muito menos elucida cautelosamente como proceder. Dessa maneira, o desenvolvimento das sínteses em água levou um certo tempo para ser aprimorado. Por esse motivo, as primeiras sínteses realizadas no laboratório foram feitas em meio

orgânico, e serão apenas descritas na sessão sobre os “Trabalhos Paralelos e Colaborações”, uma vez que muita coisa foi realizada apenas durante o período em que estive na Suécia, cujos objetivos foram ligeiramente distintos do principal escopo da tese.

1. 3. 1 – Nanopartículas funcionalizadas com ácido 3-mercaptopropiônico (CdTe@3MPA)

Em um balão de três vias de 125 mL (balão 1), inicialmente, são inseridos 5.10^{-4} mol (133,2 mg) de acetato de cádmio dihidratado ($Cd(CH3COO)_2.2H_2O$) com a ajuda de 100 mL de água. Em outro frasco, são solubilizados $2,5.10^{-4}$ mol (43,4 mg) de telureto de sódio (Na_2Te) em 2 mL de água (solução 1). Este é mantido então em ultrassom. Após solubilização do sal de cádmio, de 100 μL até 160 μL de ácido 3-mercaptopropiônico ($HSCH_2CH_2COOH$) são adicionados ao balão 1. A agitação, mantida em 600 rpm, mantém-se mesmo após o ajuste do pH até 9,6 com adições sucessivas e lentas de hidróxido de sódio 1,0 $mol.L^{-1}$. Essa solução é assim mantida sob purga de N_2 e aquecida até refluxo. Nesse instante, a solução 1 é transferida para o balão 1 por meio de uma seringa. A formação das partículas varia de acordo com o tempo reacional. Entretanto, na presente tese, essa variável será mantida constante (cento e quarenta minutos). Por fim, as partículas são precipitadas na presença de acetona por vinte e quatro horas e redispersas em água.

1. 4 – Síntese das nanopartículas conjugadas magneto-fluorescentes

De maneira geral, primeiramente, prepara-se uma suspensão de concentração conhecida, 0,4 $g.L^{-1}$, das partículas magnéticas que serão usadas para o ancoramento. Então, 2 mL dessa suspensão são adicionados a 9 mL de CTAB (20 $g.L^{-1}$) previamente aquecido à 50 ºC, em pH 6, deixadas em ultrassom por dois minutos e em agitação mecânica por dez minutos (suspensão 1). Em seguida, 2 mL da suspensão de *quantum*

dots produzida (de concentração aproximada de 10^{-6} mol.L^{-1}), sem prévia lavagem, são adicionados à suspensão 1 e mantidos sob branda agitação mecânica por 15 minutos. Por fim, adicionamos quantidade suficiente de acetona para promover a precipitação do nanocompósito. O material é então isolado magneticamente, e resuspenso em acetona.

2 – Materiais e Métodos

2. 1 – Reagentes

Os solventes e reagentes comuns utilizados nas sínteses foram obtidos comercialmente e sem prévia purificação, exceto quando mencionados. No decorrer da tese, quando oportuno, outros reagentes serão apresentados.

- Acetato de Cádmio dihidratado >99% ($Cd(CH_3COO)_2$)– Synth – 266,50 $g.mol^{-1}$
- Ácido Cítrico >99% ($C_6H_8O_7.H_2O$) – Sigma – 210,24 $g.mol^{-1}$
- Ácido Húmico >99% – Sigma
- Ácido 3-mercaptopropiônico 99% ($HSCH_2CH_2COOH$) – Sigma – 106,14 $g.mol^{-1}$
- Brometo de Hexadeciltrimetilamônio 98% ($C_{19}H_{42}BrN$) – Sigma – 364,45 $g.mol^{-1}$
- Carboximetilcelulose de Sódio 99% – Sigma – GS: 1,2
- Cloreto de Ferro (III) hexahidratado 97% ($FeCl_3.6H_2O$) – Synth – 270,30 $g.mol^{-1}$
- Cloreto de Ferro (II) tetrahidratado >99% ($FeCl_2.4H_2O$) – Sigma – 198,81 $g.mol^{-1}$
- Hidróxido de Amônio 27% m/m ($NH_{3(aq)}$) – Synth – 35,05 $g.mol^{-1}$
- Hidróxido de Potássio >99% (KOH) – Synth – 56,11 $g.mol^{-1}$
- Hidróxido de Sódio 97% (NaOH) – Synth – 40,00 $g.mol^{-1}$
- Nitrato de Potássio >99% (KNO_3) – Neon – 101,10 $g.mol^{-1}$
- Sulfato de Ferro (II) heptahidratado 99% ($FeSO_4.7H_2O$) – Synth – 278,01 $g.mol^{-1}$
- Telureto de Sódio (Na_2Te; sintetizado em laboratório pelo Dr. Cleverson Princival)

2. 2 – Técnicas experimentais

Serão descritas aqui as técnicas utilizadas na caracterização óptico-estrutural dos materiais de partida e dos produtos finais.

2.2.1 – Caracterização Estrutural e Morfológica

As vezes chamado de espalhamento de luz quasi-elástico (ELQE), também conhecida como espalhamento dinâmico de luz (EDL), essa é uma técnica não invasiva na medição da distribuição dos raios hidrodinâmicos (ou raios de cisalhamento) de moléculas, partículas e emulsões que foram dispersas ou dissolvidas. Foram utilizados, portanto, dois equipamentos na aquisição dos histogramas de tamanho médio dos nanomateriais. Um modelo *Nanotrac 252* da *Microtrac*, operando com configuração do tipo *heterodyne* e sensibilidade entre 0,8 nm e 6,0 μm e o outro modelo *Zetasizer Nanorange* da *Malvern* com sensibilidade entre 0,3 nm e 5 μm, operando com detector a 13º e usando cubetas de 4 mL com caminho óptico de 1 cm.

Na caracterização vibracional das amostras, foram usadas duas técnicas complementares. Para espectros na região do infravermelho, utilizou-se um equipamento modelo ALPHA da *Bruker*, em módulo de transmissão. Todas as medidas foram reportadas dentro da faixa de 4000 cm^{-1} – 360 cm^{-1}, 96 corridas e pastilha de KBr. Agora, para os espectros Raman, medidas iniciais eram realizadas em um espectrômetro com laser de diodo, 785 nm, dentro da faixa de 2000 cm^{-1} – 450 cm^{-1} modelo *INP-AA-78ZZ*, da *In Photonics*. Com o intuito de mudar o comprimento de onda da fonte de excitação, usamos um microscópio confocal da WITec, equipado com laser de Ar, Nd:YAG e He-Ne, em 488 nm, 532 nm e 633 nm, variando a potência de 0,07 a 0,1 mW, que será especificado oportunamente.

Também foram feitas análises termogravimétricas na elucidação dos processos de perda de massa por aquecimento a partir de um *DTG 60* da *Shimadzu*, em rampas com taxa de aquecimento a 10 ºC/s e em atmosferas não oxidantes e oxidantes, especificadas oportunamente, com vazão de 50 mL/min, usando um controlador *FC-60A*, também da *Shimadzu*, com aparatos simultâneos de DTA e, quando necessário, acoplado a um espectrômetro de massas QMS 403C, da *Aeolos*.

As caracterizações morfológicas foram feitas majoritariamente com o uso de microscopias eletrônicas e de sonda. Em primeira instância, as imagens por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um *FEI 400 (NOVA nano SEM)* com emissão de campo, por *drop casting* da suspensão (10^{-3} a 10^{-6} mol.L^{-1}), em silício ou ouro, suportados em fita de carbono ou cobre, secadas em fluxo laminar. Também foi utilizado um outro microscópio, também com emissão de campo modelo *7200* da *JEOL*. Quando necessário, os histogramas de distribuição média dos tamanhos das nanopartículas foi calculado a partir da contagem de 400 partículas, utilizando o *software* ImageJ.

Em relação às imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, usamos um microscópio modelo *JEM 2100*, da *JEOL*, com filamento de hexaboreto de lantânio (LaB_6) em 200kV. As amostras também foram preparadas por *drop casting* da suspensão em *grids* de carbono ultrafinos do tipo A e secas em fluxo laminar. Em parceria com o CNPEM, Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais, foi usado outro microscópio, modelo *JEM 2100F*, da *JEOL*, com filamento por emissão de campo no modo varredura (STEM) usando *grids* de carbono ultrafino do tipo Holey e Lacey. Nesse caso, para realizar o mapeamento de elementos na superfície das partículas, foi usada a técnica espectroscópica de raio-X por energia dispersiva, com detector Silicon Drift (SDD), X-MaxN 80 TLE.

As imagens obtidas por microscopia de varredura por sonda, foram realizadas com a ajuda do Dr. Marcelo Nakamura, em um *AFM PicoSPM* com controlador *PicoScan2100* e um *MACMode*, todos da *Agilent*. As imagens foram obtidas usando-se a técnica de AFM de contato intermitente com sondas de silício modelo *PPP NCL*, da *Nanosensors*, com velocidade de varredura a 0.2 Hz e 512 pontos por linha. As amostras foram preparadas sobre substrato de mica, da *Ted-Pella*, com secagem também em fluxo laminar.

A análise estrutural contou ainda com: 1) difração de raio-X em pó obtidos em um difratômetro Rigaku Miniflex em varredura contínua de $2\theta/\theta$ com energia de 30 kV/14mA entre 5º e 70º e fonte de cobre e com: 2) espectroscopia de fluorescência de raio-X por reflexão total, modelo *PicoFOX*, da *Bruker*, com detector *XFlash Silicon Drift (SDD)* e resolução abaixo de 150 eV. As amostras foram preparadas na forma de filmes finos depositados em porta amostra de quartzo ou acrílico, secas sob vácuo.

2.2.2 – Caracterização Óptica

Os espectros eletrônicos foram obtidos com um espectrofotômetro cujo detector possui uma rede de diodos, modelo *8453A*, da antiga *Hewlett Packard*, hoje *Agilent*, para estudos na região de 190 a 1100 nm, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. Já, os espectros de fluorescência, foram adquiridos em um espectrofotômetro da *QuantaMaster 50 (#3220)*, com iluminador *A-1010B (#3070-A1010B)*, monocromador EX *(6263-MONO)* e EM *(6261-MONO)* e detectores *InGaAs 11-11-HS-446* e *914 1047-914D*, usando o FelixGX 1317 como *software*.

- <u>Análise de Imagem em Tempo Real (MasterView)</u>

A cor, de maneira geral, é um fenômeno físico e psicológico relacionado a percepção do sistema ocular dos seres humanos que se dá pela interação da luz com a matéria através dos processos de reflexão, refração, difração, espalhamento, interferência e absorção. Como é intrinsecamente relacionada à natureza da luz, o entendimento do sistema de cores passa pela compreensão de suas características e propriedades. De teorias corpusculares a teorias ondulatórias, várias são as maneiras abordadas para se tentar descrever os comportamentos da luz. Em 1672, Isaac Newton discutiu princípios de óptica geométrica baseado na teoria corpuscular, observando que os raios mais difratados quando incididos em um prisma exibiam cor violeta e, os menos difratados, a cor vermelha, enquanto que Christiaan Huygens, em 1678, explicou o

fenômeno de refração observado por Newton segundo um modelo baseado na luz como uma onda[17,18]. Já no século XIX, com o desenvolvimento da teoria de interferência e difração de Thomas Young e Augustin Fresnel, da teoria das ondas eletromagnéticas de Maxwell e dos experimentos de Hertz, comprovou-se que a luz é uma onda eletromagnética. Somente no século XX, após os conceitos de quanta introduzido por Plank e de fóton, por Einstein, foi possível entender que a luz é formada por partículas com energia quantizada e que apresentam propriedades ondulatórias. Dessa maneira, a cor pode ser definida como sendo a impressão visual gerada por ondas eletromagnéticas de determinado comprimento de onda, ou seja, fótons com determinadas energias. E o conjunto de comprimentos de onda no qual as cores são visíveis para o olho humano é denominado espectro visível.

De maneira geral, corpos que refletem, de modo balanceado, todo espectro visível são vistos como brancos pelo observador. Já os corpos que absorvem todo o espectro visível são vistos como pretos. Dessa forma, o branco e o preto não podem ser considerados cores e sim a presença e a ausência de todas, respectivamente. Em contrapartida, objetos que refletem ou absorvem luz em um intervalo limitado de comprimentos de onda do espectro visível exibem alguma cor. Para efeito de padronização, a Comissão Internacional de Iluminação definiu como comprimento de onda para as cores azul, verde e vermelho os valores de 435,8, 546,1 e 700 nm respectivamente. As demais cores seriam formadas pela combinação **aditiva** (sistema RGB) ou **subtrativa** (sistema CMYK) dessas cores. Por esse motivo, o modelo matemático mais adequado para a representação espectral da cor é um espaço vetorial de dimensão finita (modelo de Young-Helmholtz) em que cada espaço é uma cor diferente (vermelho, R – verde, G – azul, B). O espaço RGB é, portanto, representado por um cubo denominado “cubo das cores”, no qual a intensidade de cada componente varia de 0 a 255.

[17] Silva, C., Martins, R. A. A.; *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 1996, 18(4), 413-327.
[18] Krapas, S., Queiroz, G. R. P. C., Uzêda, D. O.; *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, 2011, 28(1), 123-151.

A partir desse modelo matemático, procurou-se acompanhar as variações de cores durante o processo de síntese dos pontos quânticos com o objetivo de facilitar a caracterização inicial do material e permitir uma rápida avaliação do comprimento de onda de emissão que o nanocristal apresentará durante o processo sintético bem como suas características morfológicas, como mais adiante será mostrado.

Essas análises em tempo real foram realizadas utilizando-se um software desenvolvido pelo núcleo de desenvolvimento de processos e análises químicas em tempo real (NQTR) da Universidade Federal do Rio de Janeiro[19]. Utilizando uma câmera convencional, a luz refletida pelo sistema reacional é coletada e o sinal, gerado pela CCD da câmera, é enviado para a placa de vídeo do computador. A partir desses sinais, o programa reconstrói a imagem e armazena os valores médios dos canais do espectro RGB de cada frame em uma região espacial pré-determinada. Foram utilizados intervalos de tempo de um segundo entre cada aquisição de dados. Importante destacar que as opções de autocontrole de branco, controle da abertura da lente, ganho e compensação de luz de fundo foram todas desabilitadas.

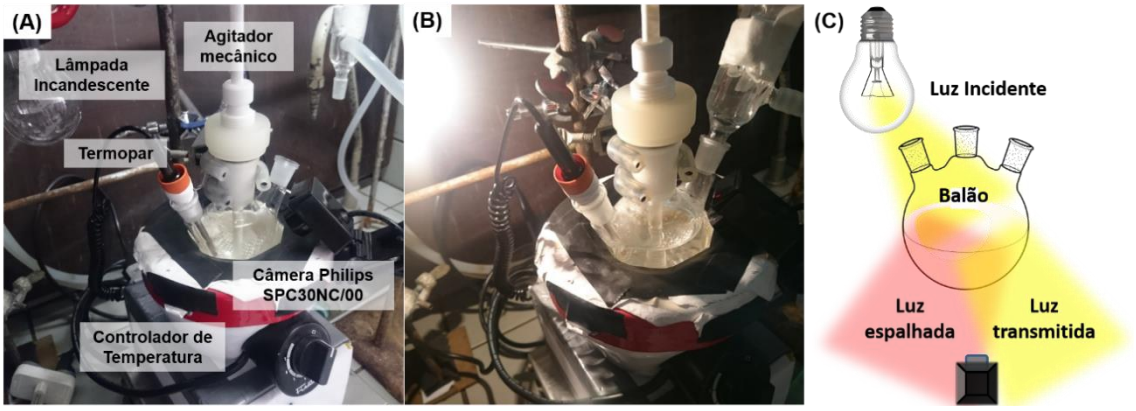


Figura 4. (A) Aparato experimental usado na síntese dos materiais e na captura dos espectros RGB. (B) Iluminação artificial do balão. (C) Representação esquemática do tipo de radiação capturada pela câmera CCD.

[19] De Sena, R. C., Soares, M., Pereira, M. L. O., da Silva, R. C. D., Rosário, F. F., da Silva, J. F. C.; *Sensors*, 2011, 11(1), 864-875.

2.2.3 – Caracterização Magnética

As curvas de magnetização por campo aplicado foram obtidas no LMM (Laboratório de Materiais Magnéticos) do Instituto de Física da USP, departamento de Física dos Materiais, em um magnetômetro de amostra vibrante, modelo *4500*, fabricado pela *EF&G Princeton Applied Research*, que consegue medir momentos magnéticos na faixa de 10^{-3} a 10^{+3} emu. O eletroímã usado, modelo *HR8*, foi fabricado pela *Walker Scientific* e gera campos magnéticos de até 10kOe (2T). Já o Gaussímetro, modelo *450*, foi fabricado pela *Lake Shore*.

- Medidas de Magnetização por Pesagem Externa (MPE)

Nos últimos anos, o grande interesse nos nanossistemas magnéticos gerou a necessidade de avaliar de forma rápida e simples a qualidade e desempenho das nanopartículas sintetizadas em laboratório. Historicamente, a susceptibilidade magnética foi uma das primeiras propriedades empregadas amplamente na caracterização de compostos inorgânicos, já que mensura a capacidade que um material tem em magnetizar-se sob ação de uma estimulação magnética externa (caso queira saber, de maneira mais aprofundada, o que é susceptibilidade magnética, pule para a página 57).

No ensino de Química, por exemplo, a medida da susceptibilidade magnética e do momento magnético efetivo permite ilustrar conceitos de estrutura eletrônica de forma simples e acessível experimentalmente. Já na pesquisa científica, ela pode fornecer informação fundamental sobre a existência de ligações químicas, a nuclearidade de compostos de coordenação e a ocorrência de interações de troca entre centros magnéticos. Portanto, durante o doutorado, foi desenvolvida uma nova metodologia, acessível e rápida, na elucidação de várias propriedades magnéticas, que serão detalhadas no decorrer da tese. Essa nova metodologia procura descobrir qual a

magnetização de saturação de amostras em regime superparamagnético e processos magnetoforéticos de nanopartículas de óxido de ferro na presença e ausência de metais de transição interna, usando balanças analíticas, um imã permanente e Lego®, como mostra a Figura 5.

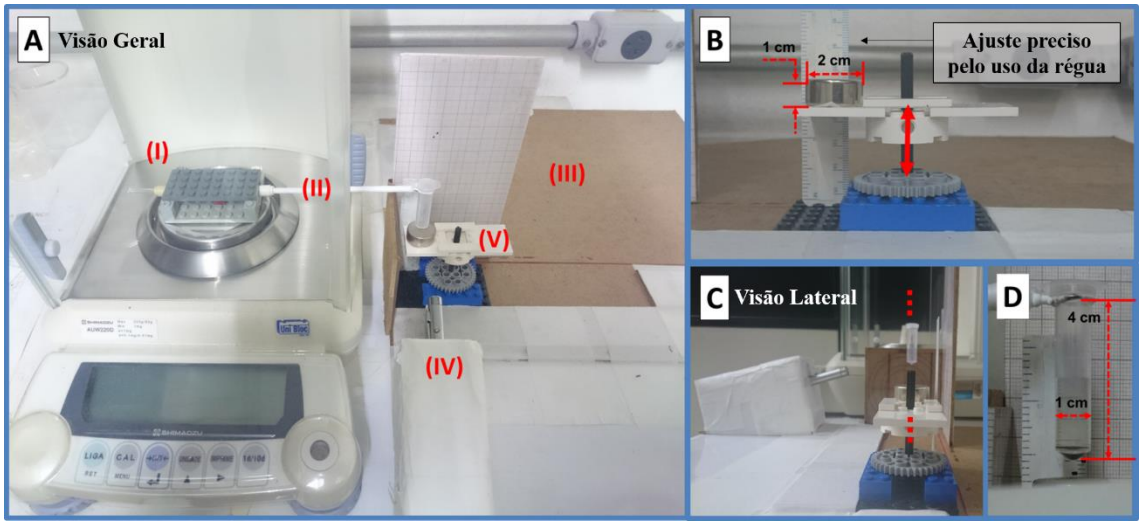


Figura 5. (A) Visão geral do aparato utilizado nas medidas de susceptibilidade e medidas magnetoforéticas. (I) Balança analítica. (II) Dispositivo composto por um microtubo de plástico precisamente inserido em um anel de prata que está dentro de uma haste feita por um tudo não-magnético de RMN. (III) Base de suporte. (IV) Fonte difusa de luz usada para ajustar o posicionamento transversal do microtubo de plástico. (V) Imã cilíndrico miniaturizado comercial de $Nd_2Fe_{14}B$ (1,1T) 2,0 cm x 1,0 cm, posicionado em cima do arranjo de Lego®. (B) Detalhes da montagem do arranjo de Lego®, a direção de movimentação e dimensões do imã. (C) Visão lateral para alinhamento ao longo do eixo longitudinal. (D) Detalhes das dimensões do microtubo de plástico.

CAPÍTULO 1

NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO

1 – Introdução

1. 1 – Óxidos de ferro e óxido-hidróxidos de ferro

Os óxidos de ferro estão presentes em sua totalidade quase que em todas as partes do sistema terrestre (atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera). Além de serem fonte para a produção do aço, muitos óxidos possuem diversas aplicações tecnológicas como a produção de pigmentos naturais e sintéticos, sinterização de diferentes tipos de ferritas, assim como em diferentes aplicações catalíticas, como na síntese da amônia, na hidrogenação do monóxido de carbono, na desidrogenação do etilbenzeno para estireno, na remoção de NOx e fuligem dos gases de emissão dos motores a diesel e em processos de oxidação avançada para remediação de ambientes contaminados[20].

Apesar desses compostos serem, de fato, óxidos ou hidróxidos e até mesmo óxido-hidróxidos de ferro, é comum referir-se a esses apenas como óxidos de ferro. Constituem-se basicamente de ferro juntamente com O e/ou OH^-. Na maioria dos compostos, o ferro está no estado trivalente Fe(III) uma vez que essa é a forma mais estável desse elemento oxidado, à temperatura ambiente.

---

[20] Jozwiak, W. K., Kaczmarek, E., Maniecki, T. P., Ignaczak, W., Maniukiewicz, W.; *Applied Catalysis A: General*, 2007, 326, 17-27.

A forma bivalente, Fe(II), é instável e encontrada na natureza seja como cátion presente em um sal ou associada a outro elemento trivalente[21]. A Tabela 1 apresenta os diferentes tipos de óxidos, hidróxidos e óxido-hidróxidos de ferro conhecidos.

Tabela 1. Óxidos, hidróxidos e óxido-hidróxidos de Fe.

Hidróxidos e óxidos-hidróxidos	Óxidos
Goethita (α-FeOOH)	Hematita (α-Fe_2O_3)
Lepidocrocita (γ-FeOOH)	Magnetita (Fe_3O_4)
Akaganeíta (β-FeOOH)	Maghemita (γ-Fe_2O_3)
Schwertmanita ($Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z.nH_2O$)	β-Fe_2O_3
Ferroxita (δ'-FeOOH)	ε-Fe_2O_3
Ferridrita ($Fe_5HO_8.4H_2O$)	Wüstita (FeO)
Bernalita ($Fe(OH)_3$)	
Hidróxido ferroso ($Fe(OH)_2$)	

Em geral, todos os óxidos de ferro existem na forma cristalina. O grau de cristalinidade e o tamanho do cristalito dependem das condições sob as quais o cristal foi formado. Esses compostos consistem do arranjo de ânions empacotados (O^{2-} ou OH^-) em estruturas geralmente hexagonais ou cúbicas em que os sítios octaédricos e, em alguns casos, os tetraédricos são parcialmente preenchidos com o Fe(III) ou Fe(II). Eles diferem entre si principalmente devido à maneira com que as células unitárias estão dispostas. Certos óxidos/hidróxidos de ferro são isoestruturais (possuem a mesma estrutura) com outros óxidos metálicos, como é o caso da estrutura de espinélio invertido da magnetita (Fe_3O_4) que também é atribuída à magnesioferrita ($MgFe_2O_4$). Os espinélios são óxidos de fórmula genérica NM_2O_4 cristalizado em um sistema cúbico, com as faces do cubo ocupadas pelos átomos bivalentes, representado por (N), i.e. Mg(II), Fe(II), Mn(II) ou Zn(II), e os topos pelos átomos trivalentes, representados por (M), i.e. Al(III), Fe(III) ou Cr(III).

[21] Cornell, R. M., Schwertmann, U.; *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*, 2003, Wiley-VCH.

Como exemplos, citam-se a cromita ($Fe(II)Cr_2O_4$), o espinélio $MgAl_2O_4$, além da magnetita que é um tipo de espinélio em particular que será discutido mais adiante. Dentro dos listados óxidos na Tabela 1, destacam-se preferencialmente seis tipos por serem produtos cinéticos e/ou termodinâmicos bem como intermediários reacionais durante seus processos sintéticos e oxidativos. A Figura 6 mostra suas respectivas cores e nomes.

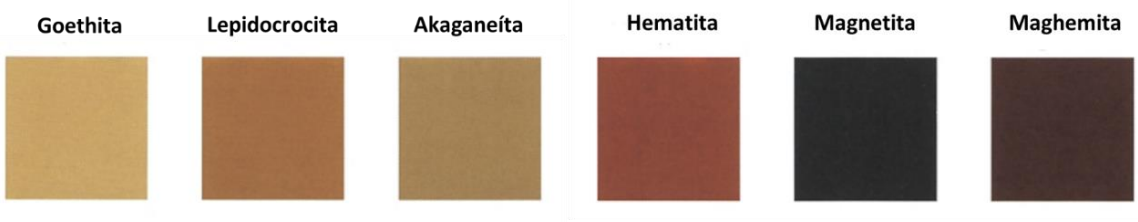


Figura 6. Cores dos principais óxidos de ferro quando em pó[21].

A lepidocrocita é geralmente um produto de oxidação do Fe(II) de ocorrência comum em rochas, solos e poeiras no geral. A akaganeíta é um dos óxidos de ocorrência mais rara na natureza sendo encontrada principalmente em ambientes ricos em cloreto. Ainda não foram encontrados, na natureza, diferentes hábitos de crescimento para esses óxidos que não sejam o das estruturas das células unitárias[21].

Já goethita, antiferromagnética (caso queira saber de antemão o que consiste ser uma espécie antiferromagnética, pule para a página 57), pode ser encontrada nos mais variados ecossistemas. De ocorrência em rochas, a goethita é um dos óxidos de ferro mais estáveis termodinamicamente, em temperatura ambiente. Esta é a razão pela qual, geralmente, é o primeiro óxido a se formar durante as transformações entre os óxidos. Em agregados maciços, a goethita é preta, enquanto em pó, é levemente amarronzada. Industrialmente é usada como pigmento. A goethita natural contém impurezas de diferentes tipos de cátions metálicos, como Al(III), Mn(III), Cr(III), Ni(III), Zn(III) e Pb(III), incorporados em sua estrutura[21].

[21] Cornell, R. M., Schwertmann, U.; *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*, 2003, Wiley-VCH.

Estas impurezas têm um impacto significativo sobre as propriedades da superfície da goethita e, por isso, muitos pesquisadores têm estudado a associação de goethita com outros elementos análogos sintéticos[22-24]. Alguns trabalhos têm ainda relatado que a capacidade de adsorção da goethita aumenta com a incorporação de íons metálicos em sua estrutura[25,26].

No entanto, na maioria dos estudos relatados na literatura é dada atenção apenas à adsorção de arsenito e arsenato e muito pouco se sabe sobre a interação de goethita com outros oxiânions importantes, como fosfato, sulfato e cromato. Esse é um dos motivos pelos quais evita-se a utilização de sulfato como reagente primário na síntese das nanopartículas, assunto que será abordado em tempo oportuno.

Sendo um óxido opaco e de brilho adamantino, a Goethita consiste de Fe em coordenação 6 com oxigênio e OH^-, formando octaedros de $[FeO_3(OH)_3]$. Apesar de ser um dos óxidos de ferro mais estáveis à temperatura ambiente, quando aquecida em temperaturas superiores a 200 ºC, sofre desidroxilação para formar hematita, α-Fe_2O_3. Constituído de 90% de Fe_2O_3 e 10% de H_2O, tem fórmula percentual $Fe_{62,9\%}O_{36\%}H_{1,1\%}$.

1. 1. 1 – Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita é o óxido de ferro magnético mais abundante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo rara a sua ocorrência na forma pura. Ela difere dos outros óxidos por possuir em sua estrutura o ferro bivalente. De origem ferrimagnética, (caso queira saber de antemão o que é uma espécie ferrimagnética, pule para a página 57), pode-se admitir que a magnetita é um óxido de ferro misto ($FeO.Fe_2O_3$), apresentando estrutura semelhante à montmorilonita, de espinélio invertido com os íons O^{2-} coordenados tanto aos íons Fe(II) e Fe(III), nos interstícios octaédricos, quanto a

[22] Gao, Y., Mucci, A.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(14), 2361-2378.
[23] Davis, A. P., Upadhyaya, M.; *Water Research*, 1996, 30(8), 1894-1904.
[24] Manceau, A., Schlegel, M., Musso, M.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(21), 3643-3661.
[25] Alvarez, M., Rueda, E. H., Sileo, E. E.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71, 1009-1020.
[26] Mohapatra, M., Sahoo, S. K., Anand, S., Das, R. P.; *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 298, 6-12.

íons Fe(III) em interstícios tetraédricos. Como os íons Fe(III) são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, não existe momento magnético resultante da presença destes íons. Entretanto, todos os íons Fe(II) residem nos interstícios octaédricos, sendo estes os íons responsáveis pelo comportamento magnético do material, como será devidamente explicado mais adiante. Apresentando sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido, sua fórmula estequiométrica pode ser escrita da seguinte maneira: $\{Fe(III)_8\}[Fe(III)_8Fe(II)_8]O_{32}$, onde [] representa o sítio octaédrico e {} o sítio tetraédrico e sua fórmula percentual, $Fe_{72,36\%}O_{27,64\%}$.

1. 1. 2 – Maghemita (γ-Fe_2O_3)

A maghemita é um mineral ferrimagnético à temperatura ambiente, de coloração marrom avermelhada. Apesar da sua estrutura cristalina ser similar à da magnetita, a única diferença está na presença de Fe(III) como o único cátion. Essa estrutura possui vacâncias, definidas como espaços vazios na estrutura deixados pela saída de um elemento. Cada célula unitária (cúbica) contém 32 íons O^{2-}, 21 íons Fe(III) e 2 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos. As vacâncias estão localizadas nos sítios octaédricos. Ainda não foram encontrados, na natureza, diferentes hábitos de crescimento para esses óxidos que não sejam o das estruturas das células unitárias. Sua fórmula estequiométrica pode ser expressa da seguinte maneira: $\{Fe(III)_8\}[Fe(III)_{40/3}[]_{8/3}]O_{32}$ e sua fórmula percentual, $Fe_{69,94\%}O_{30,06\%}$ (2/3 do Fe(II) se converte em Fe(III) e 1/3 é lixiviado).

1. 1. 3 – Hematita (α-Fe_2O_3)

A hematita é conhecida como forma impura do oligisto, um mineral cinza metálico que se apresenta sob a forma de plaquetas ou lâminas. Trata-se do mais conhecido óxido de ferro, presente em grande variedade de solos e rochas, sendo ainda muito utilizado como pigmento e de grande emprego na indústria siderúrgica. Devido suas

propriedades semicondutoras, a hematita tem sido estudada extensivamente em duas reações fotocatalíticas especiais - degradação de contaminantes em meio aquoso[27] e produção de H_2 via clivagem fotocatalítica da água[28]. No primeiro caso, os buracos fotogerados na banda de valência são capazes de oxidar a molécula de água para formar espécies altamente oxidantes e não seletivas, *i.e.*, radicais ($OH^{\bullet}$), que são capazes de degradar importantes contaminantes orgânicos, tais como, compostos organoclorados e corantes têxteis, que são compostos de difícil destruição por métodos convencionais. Dependendo do grau de oxidação, as moléculas orgânicas podem ser completamente degradadas para formar CO_2 e água.

No segundo caso, os elétrons fotogerados na banda de condução da hematita podem ser transferidos para os prótons da molécula de água para formar moléculas de H_2. Apresentando-se como uma célula unitária hexagonal formada por pares de $Fe(O)_6$ octaédricos ligados entre si, este óxido caracteriza-se pela sua alta estabilidade podendo ser, inclusive, o estágio final da transformação térmica de outros óxidos de ferro. Interessante destacar que sua fórmula percentual, $Fe_{69,94\%}O_{30,06\%}$, é a mesma que a da maghemita. Entretanto, de natureza antiferromagnética, a hematita não apresenta momento magnético residual significativo. Como então explicar isso? Veremos mais adiante.

[27] Silva, A. C., Cepera, R. M., Pareira, M. C., Lima, D. Q., Fabris, J. D., Oliveira, L. C. A.; *Applied Catalysis B: Enviromental*, 2011, 107(3-4), 237-244.
[28] Meng, X. Y., Qin, G. W., Li, S., Wen, X. H., Pen, Y. P., Pei, W. L., Zuo, L.; *Applied Physics Letter*, 2011, 98(11), 2-4.

1. 2 – Magnetismo

1. 2. 1 – Comportamentos magnéticos

O estudo das propriedades dos sistemas magnéticos nanoestruturados foi intensificado de maneira notável nos últimos anos. O aprimoramento no controle dos processos de produção e caracterização destes sistemas tornou possível uma excursão a um conjunto de informações físicas de um mundo até então desconhecido. Isto tem levado a inúmeros benefícios, tanto no campo tecnológico quanto no desenvolvimento da compreensão de fenômenos envolvidos nesta escala, que aumenta com o grau de controle da estrutura fina da matéria.

De modo geral, para o entendimento dos novos fenômenos inerentes a baixa dimensionalidade de sistemas magnéticos nanométricos, devem-se considerar não só efeitos devido a quantidade reduzida de átomos que compõem cada entidade magnética (efeitos de tamanho finito), como também a importante contribuição de efeitos de superfície, uma vez que a medida que se reduz o tamanho de uma amostra, aumenta-se consideravelmente a quantidade relativa de átomos que compõe a superfície como já mencionado anteriormente. No geral, efeitos de tamanho finito surgem do fato de que o tamanho de materiais nanométricos comumente é menor ou comparável a comprimentos característicos fundamentais, tais como tamanho de domínio magnético, largura de parede de domínio magnético, comprimento de interação de troca e tamanho crítico superparamagnético, que serão devidamente abordados mais adiante.

Primeiramente, precisamos salientar que as respostas magnéticas dos materiais podem ser dadas em termos de seus respectivos dipolos magnéticos, que são reais e sujeitos a um torque na presença de um campo magnético externo, e do que chamamos de susceptibilidade magnética, χ_m, uma grandeza que caracteriza a resposta do material a um campo magnético aplicado, seja essa resposta linear ou não (susceptibilidade

magnética diferencial). De acordo com essas respostas magnéticas, então, podemos classificar cinco tipos básicos de comportamentos apresentados pelos materiais, sob o ponto de vista cooperativo ou individual. São os materiais ditos: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Em alguns materiais, na ausência de um campo externo, as órbitas eletrônicas são orientadas aleatoriamente e os momentos dipolares se cancelam. Ao se aplicar um campo magnético, pode ocorrer uma pequena variação antiparalela nos momentos dipolares. Pode-se entender essa resposta como devido a reação de cargas em movimento de modo a cancelar qualquer variação do fluxo magnético (lei de Lenz). Quando isso ocorre, o material é dito diamagnético, independente da temperatura. Esse efeito é caracterizado por uma pequena susceptibilidade negativa, $\chi_m < 0$ e uma magnetização contrária e proporcional ao campo. Materiais diamagnéticos possuem uma permeabilidade magnética levemente menor que a unidade (que corresponde à permeabilidade do ar) tendendo assim a resistir à indução magnética através da criação de um campo magnético oposto ao externo. Portanto, as linhas de campo tendem a se dissipar. Quando essa pequena variação é paralela ao campo externo aplicado, o material é dito paramagnético, muitas vezes dependente da temperatura. O paramagnetismo é caracterizado por uma pequena susceptibilidade positiva, $\chi_m > 0$ e uma magnetização na direção e proporcional ao campo aplicado. Materiais paramagnéticos possuem uma permeabilidade magnética maior que a unidade tendendo assim a favorecer a indução através da criação de um campo magnético no mesmo sentido que o externo. Assim, as linhas de campo tendem a se concentrar.

É importante destacar alguns pontos que serão importantes para elucidar um conceito: O que é magnetização de saturação? Bem, o paramagnetismo pressupõe que os materiais possuem momentos magnéticos, sejam suas origens as mais distintas. Para cada átomo, estes momentos se adicionam formando o momento angular total atômico, para um pequeno campo magnético aplicado. Quando o campo aplicado é

forte, o acoplamento entre o momento angular e o dos spins não funciona mais e estes acabam precessando no campo independentemente um do outro. Dessa forma, o momento magnético atômico de um material paramagnético passa a ser descrito pela função de Brillouin. Para esse caso, quando o campo aplicado à amostra é muito grande, os spins tendem a alinhar-se com essas linhas, assumindo uma magnetização dita como máxima, ou de saturação (M_S). Para o caso do campo aplicado ser pequeno, a magnetização passa a ter uma relação linear com o campo, descrito pela grandeza já mencionada aqui, a susceptibilidade magnética. Em momento oportuno, serão explicitadas as consequências dessa curva na resposta magnética macroscópica do material.

Esses dois comportamentos citados são individuais. Não atuam, portanto, a longas distâncias dentro de um cristal (*no long-range order*, do inglês) sendo características pontuais de cada átomo. Quando tratamos da formação de domínios espontâneos dentro do cristal decorrente do acoplamento das entidades individuais, dizemos que esses materiais possuem comportamentos cooperativos.

Dentre eles podemos citar os materiais ferromagnéticos. Estes materiais se caracterizam por ter uma magnetização espontânea abaixo de uma temperatura específica, T_C, a temperatura de Curie, onde T_C é a temperatura acima da qual a magnetização espontânea desaparece, ou seja, ela separa a fase paramagnética desordenada em que $T > T_C$, da fase ferromagnética ordenada, em que $T < T_C$. Isso só é possível de acontecer se ocorre alguma interação entre os momentos magnéticos atômicos que os ordena direcionalmente, resultando em um momento magnético efetivo total diferente de zero. Existem basicamente quatro interações possíveis. A dipolo-dipolo clássica que tende a alinhar os momentos que estão ao longo do eixo paralelamente ou antiparalelamente, caso os momentos estejam em um plano perpendicular ao eixo. A interação de troca direta, que pode ser resumida como uma repulsão coulômbica. Dependendo da paridade das funções de onda espaciais, duas

configurações de spin podem minimizar a energia. Caso o estado de menor energia seja singleto, teríamos uma interação antiferromagnética. Essas interações são casos específicos em que os dipolos adjacentes são antiparalelos e possuem a mesma magnitude. Isso ocorre abaixo de outra temperatura de ordenamento T_N, a temperatura de Néel. Acima de T_N, o material se comporta como paramagnético. Caso fosse o tripleto, a interação seria ferromagnética. Temos ainda a interação de troca indireta ou de supertroca que é muito comum em óxidos, devido a presença de átomos não-magnéticos interpondo átomos magnéticos. Dessa forma, não haverá recobrimento direto das funções de onda atômicas entre esses átomos magnéticos mas interagirão em ponte na presença, comumente, de oxigênio. Por último, a interação de troca indireta do tipo RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) uma interação de longo alcance entre os spins eletrônicos e os elétrons de condução, cujo valor oscila e muito acontece nas terras raras.

Existem ainda os materiais ferrimagnéticos que desempenham funções aparentemente ferromagnéticas, uma vez que apresentam magnetização espontânea abaixa de uma temperatura crítica. Entretanto, podemos citar um caso bem particular, a magnetita, como já mencionado anteriormente. O ferro de valência 3+ tem estado de spin, S, igual a 5/2. O ferro de valência 2+, tem S = 2. Para então supormos o momento total do cristal de magnetita, temos que considerar o número de átomos de ferro contidos no cristal e considerar as duas possibilidades de spin para cada um (+1/2; -1/2), como consta na Equação 3.

$$\mu_T = 2(2S_{Fe(III)}) + 1(2S_{Fe(II)}) = 14\mu_B \quad (3)$$

Entretanto, e curiosamente, o valor observado é de $4{,}1\mu_B$. Como dito anteriormente, a magnetita assume estrutura cúbica de espinélio invertido. As interações de supertroca entre os três pares de íons em diferentes sítios são todos antiferromagnéticos. Como a temperatura crítica, cujo valor determina a magnetização

espontânea ou não, é negativa, isso indica que preferencialmente as interações dominantes no cristal são antiferromagnéticas. Isso sugere que os dois Fe(III) se acoplam antiparalelamente entre si e o Fe(II), paralelamente ao Fe(III) do mesmo sítio, por interação que chamamos de dupla-troca, dando um spin total de 2 por fórmula mínima (aproximadamente 4,1μ_B de momento total). Esse tipo de ordenamento é dito ferrimagnético, comumente encontrado na classe das chamadas ferritas.

A Figura 7 mostra esquematicamente como acontecem os principais comportamentos magnéticos supracitados bem como a relação entre a susceptibilidade magnética dos materiais e a temperatura pela qual acontecem as transições de comportamento.

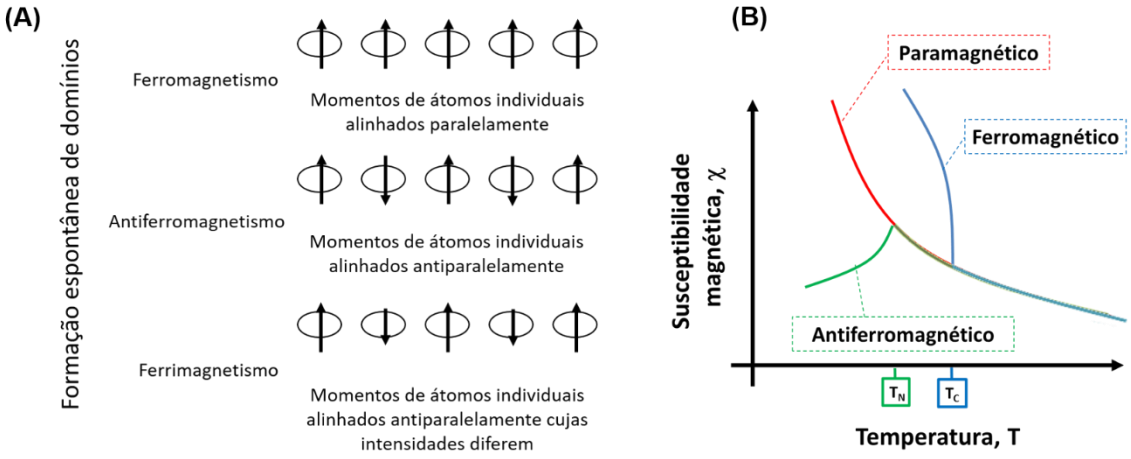


Figura 7. (A) Representação esquemática dos principais tipos de comportamentos magnéticos existentes. (B) Como se comporta a susceptibilidade magnética em função da temperatura do sistema. São destacadas as temperaturas nas quais o comportamento espontâneo deixa de existir.

A Figura 8 exemplifica os tipos de alinhamento existentes dentro de um espinélio invertido, no caso, a magnetita. É importante destacar que um acoplamento ferromagnético dos íons da vizinhança dentro do sítio octaédrico da magnetita é necessário para garantir a configuração de alto spin de ambos os íons de ferro, doadores e receptores.

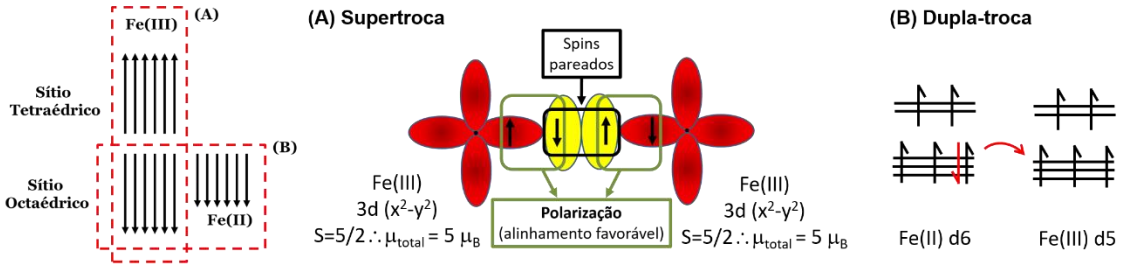


Figura 8. Arranjo de spins dos íons de ferro na magnetita. Os íons Fe(II) e Fe(III), nos sítios tetraédricos são acoplados antiferromagneticamente via supertroca (A) a partir de um ligante em ponte, no caso, o oxigênio. Já no sítio octaédrico, os íons de ferro são acoplados ferromagneticamente via dupla-troca (B) associada com a transferência intereletrônica entre os íons.

É bem sabido que em materiais ferromagnéticos volumosos (*bulk*) o comportamento magnético é regido por uma distribuição de regiões de magnetização uniforme, chamadas de domínios magnéticos, separadas por uma região de transição denominada paredes de *Block*. Esses domínios magnéticos são definidos como uma região do espaço no qual todos os momentos magnéticos são orientados numa mesma direção (uniforme), chamada de domínio de Weiss.

Nesses materiais a estrutura de domínios é resultado da minimização da energia magnética interna livre, que geralmente está composta por três termos: o termo de troca, o termo magnetostático e o termo anisotrópico. A energia de troca favorece o ordenamento paralelo dos momentos magnéticos atômicos que constituem o material (no caso deste ser ferromagnético). Este alinhamento desfavorece a minimização da energia magnetostática, o que favorece a uma ruptura do material em domínios. Já a contribuição anisotrópica determinará não só a direção da magnetização dentro de um domínio magnético específico como contribuirá para a determinação do tamanho deste e da largura das paredes que separam domínios adjacentes como veremos a seguir.

A Figura 9 mostra esquematicamente a justificativa pela qual acontece a formação dos domínios magnéticos. Basicamente, em detrimento de uma redução da

energia magnetostática, surgem regiões menores cujo spins estão espontaneamente alinhados.

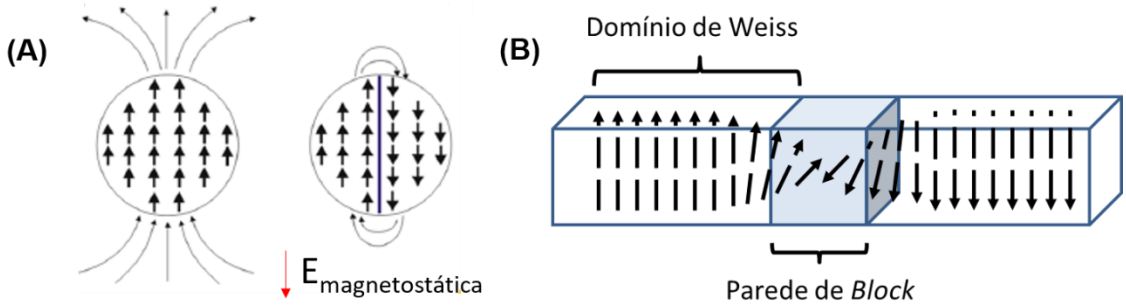


Figura 9. (A) A formação de domínios magnéticos acontece em detrimento da redução da energia magnetostática. (B) Entre os domínios formados, existe uma região de transição, denominada parede de *Block* que é dependente do tamanho e da natureza do material.

1. 2. 2 – Anisotropia magnética

A anisotropia magnética é um dos parâmetros mais importantes na descrição de um material magnético. De um modo mais simples podemos dizer que, a anisotropia magnética está relacionada com a direção mais favorável que a amostra se magnetiza. Decorrente disto, podemos dizer que existem eixos preferenciais ao longo dos quais os momentos magnéticos se alinham (eixos de fácil magnetização). Esta orientação se deve à variação da energia interna quando a magnetização aponta em diferentes direções. Embora essa variação de energia seja dependente de três tipos de anisotropia, sendo elas, a anisotropia cristalina, a anisotropia de forma e a anisotropia de tensão[29], apenas a anisotropia cristalina é uma propriedade intrínseca do material.

A ela associamos uma energia cristalina que em primeira aproximação, depende do ângulo formado entre a magnetização aplicada e a direção do eixo de fácil magnetização podendo escrevê-la como mostra a Equação 4.

[29] Cullity, B. D., Graham, C. D.; *Introduction to magnetic materials*, 2009, Wiley.

$$E_B(\theta) = K_a V sen^2(\theta) \quad (4)$$

onde K_a é a chamada constante anisotrópica, V o volume do material e θ é o ângulo entre o momento magnético da partícula e o eixo de fácil magnetização. Essa fórmula surge em decorrência da simplificação de uma das teorias mais elementares e conhecidas para o estudo de pequenas partículas magnéticas, o modelo de Stoner-Wohlfarth, que está descrito no Apêndice.

Com isso, podemos ver que, ao reduzir-se o tamanho do material magnético, (variável inserida no volume V do material) tanto o tamanho dos domínios como a largura das paredes também diminuem, modificando a estrutura de domínios do sistema considerado. Por debaixo de um tamanho crítico, o custo em energia de troca necessário para a formação de uma parede de domínio é superior a correspondente redução da energia magnetostática. Consequentemente, o sistema se apresenta com todos os momentos magnéticos alinhados na mesma direção, ou seja, como se fosse um monodomínio magnético. Este tamanho crítico, por sua vez, é um dos fatores responsáveis pelo surgimento de um fenômeno característico e erroneamente atribuído como uma característica intrínseca do material, denominada superparamagnetismo.

1. 2. 3 – Regime superparamagnético

Para uma breve introdução ao fenômeno, vamos considerar um conjunto de partículas que não interagem como sendo nossa condição de contorno. Vamos também considerar que cada entidade magnética (nanopartícula) possui um volume tão reduzido que pode ser comparado aos tamanhos típicos dos domínios magnéticos nos correspondentes materiais estendidos. Sendo assim, cada partícula pode ser considerada um monodomínio magnético onde todos os momentos magnéticos dos átomos que constituem a partícula estão apontando para a mesma direção e eventualmente giram coerentemente mediante a aplicação de um campo magnético

externo até seu eixo de fácil magnetização. A direção do momento magnético de cada partícula será determinada então pela minimização da energia de anisotropia cristalina do sistema, expressa pela Equação 4. Se plotarmos a energia de anisotropia cristalina pelo ângulo θ formado entre o eixo de fácil magnetização e a direção dos domínios de cada partícula, obteremos um gráfico como indicado pela Figura 10.

Com isso podemos notar que o momento magnético médio da partícula possui dois estados de mínima energia, um para $\theta = 0$ e outro para $\theta = \pi$ (I). Vemos também que esses dois estados de mínima energia estão separados por uma barreira de energia igual à E_B. Se a temperatura do sistema aumenta, aumenta também a energia térmica K_BT. Para uma determinada temperatura, o valor da energia térmica pode vir a ser comparável, ou mesmo maior, que a barreira de energia $K_\alpha V$. Quando isso acontece, a magnetização da partícula (em equilíbrio térmico) não estará mais bloqueada em uma

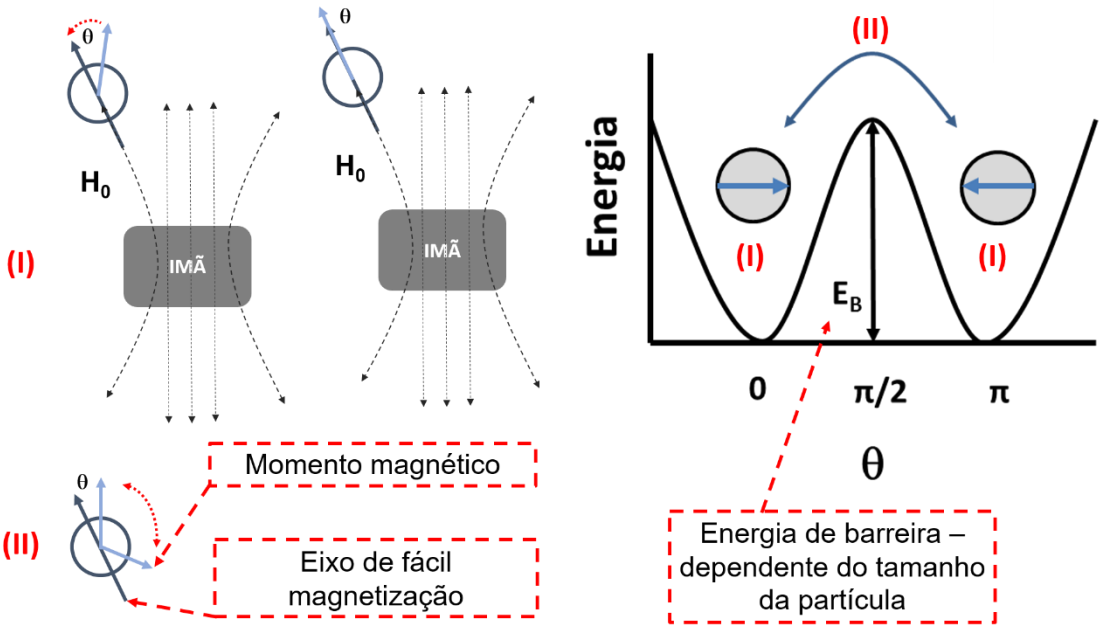


Figura 10. Representação esquemática de como se comporta o momento magnético individual de cada partícula na presença (I) e na ausência (II) de um campo magnético externo considerando a partícula esférica, que não interage com outras e cujas dimensões são próximas a de um único domínio.

única direção, mas sim, apresentará flutuações entre os dois estados de mínima energia de forma muito rápida (II). Neste caso dizemos que o sistema de nanopartículas está em um estado superparamagnético, pois poderá ser descrito por um modelo paramagnético efetivo onde os momentos magnéticos envolvidos são os de cada partícula como um todo (um "super" momento). A magnetização de nanopartículas em regime superparamagnético chega a atingir valores quatro ordens de grandeza maiores que a magnetização de um material paramagnético[30], que é da ordem de 10^{-24} $A.m^2$.

Dessa maneira, podemos racionalizar da seguinte forma. Na presença de campo magnético externo, os momentos magnéticos das partículas se alinham aos seus respectivos eixos de fácil magnetização. Quando retiramos o campo, todavia, considerando que todas as partículas sejam idênticas, seus momentos magnéticos passam a oscilar entre os estados de menor energia uma vez que a energia térmica do sistema é suficientemente mais alta do que a energia de barreira entre esses dois estados de mínima energia. Por esse motivo, é errado dizer que nanopartículas são "superparamagnéticas". As nanopartículas são ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou antiferromagnéticas. Essas são características intrínsecas às suas redes cristalinas. O superparamagnetismo, entretanto, é apenas um comportamento que surge na presença de campo aplicado e que é dependente de muitos fatores, inclusive do tempo de medida entre as flutuações de menor estado de energia. Se meu equipamento não é capaz de detectar o tempo em que essa transição acontece, eu terei um falso positivo, uma vez que aparentemente a partícula estará bloqueada. Entretanto, eu apenas não consegui detectar a oscilação. O regime superparamagnético também é dependente do tamanho do meu cristalito e da força do campo magnético aplicado. Dessa maneira, e apenas de forma preciosista, não é correto, sob o ponto de vista do fenômeno, dizer que as partículas são ou não superparamagnéticas. Vamos tentar entender um pouco mais.

[30] Hui, C., Shen, C., Tian, J., Bao, l., Ding, H., Li, C., Tian, Y., Shi, X., Gao H. J.; *Nanoscale*, 2011, 3, 701-705.

1. 2. 4 – Conjuntos de partículas e função de Langevin

Vamos considerar partículas monodomínios com anisotropia desprezível e cada partícula com momento magnético μ. Fazendo o tratamento estatístico para este sistema, usaremos a mesma formulação para o paramagnetismo clássico, com a diferença que o momento magnético terá valores muito maiores. Estando os momentos magnéticos acoplados fortemente durante uma rotação do momento magnético total μ conhecido como rotação coerente e considerando que o momento magnético de cada átomo dentro da partícula está acoplado ferromagneticamente, podemos tratar o momento magnético μ como um vetor clássico. Agora, estando este sistema a uma temperatura T onde todas as partículas se encontram no regime superparamagnético e submetendo-as a um campo magnético H que de alguma maneira entrará em equilíbrio térmico, temos então, uma distribuição de Boltzmann dos momentos magnéticos μ com relação ao campo H de forma análoga ao paramagnetismo. A Equação 6 mostra a energia da partícula nessas condições como função do campo aplicado e do momento magnético das partículas[29].

$$E_p = -\vec{\mu}\,\vec{H} = -\mu H \cos\theta \tag{6}$$

Dessa maneira, sabendo que o número de momento magnético entre θ e $\theta + d\theta$ é proporcional ao ângulo sólido dA multiplicado pelo fator de Boltzmann, a Equação 7 mostra como varia o número de momentos magnéticos, d_n, em função do ângulo sólido admitido.

$$d_n = K\,dA\exp\left(-\frac{E_p}{k_B}\right)$$

$$d_n = 2\pi K \exp\left[\frac{(\mu H\cos\theta)}{k_B T}\right] sen\,\theta\, d\theta \tag{7}$$

[29] Cullity, B. D., Graham, C. D.; *Introduction to magnetic materials*, 2009, Wiley.

onde K é um fator de proporcionalidade, determinado pela condição $\int_0^n dn = n$

Assim, tendo: $a = \frac{\mu H}{k_B T}$ logo ficamos com a *Equação 8*.

$$n = 2\pi K \int_0^{\pi} \exp(a\cos\theta)\, sen\,\theta\, d\theta \tag{8}$$

Para obtermos a magnetização total M, basta multiplicarmos o número de momentos magnéticos, d_n, pela contribuição $\mu\cos\theta$ e integrar sobre o número total de momentos. Dessa forma, temos a Equação 9.

$$M = \int_0^n \mu\cos\theta\, dn$$

$$M = 2\pi K\, \mu \int_0^{\pi} \exp(a\cos\theta)\, sen\,\theta\cos\theta\, d\theta$$

$$M = \frac{n\mu \int_0^{\pi} \exp(a\cos\theta)\, sen\,\theta\cos\theta\, d\theta}{\int_0^{\pi} \exp(a\cos\theta)\, sen\,\theta\, d\theta}$$

$$M = n\mu\left(\cot a - \frac{1}{a}\right) \tag{9}$$

Para tanto, quando todos os momentos magnéticos estiverem completamente alinhados com o campo, teremos o valor máximo que $n\mu$ pode ter. Essa magnetização é a chamada magnetização de saturação M_S como mostra a Equação 10.

$$M = M_0\left(\cot a - \frac{1}{a}\right) \tag{10}$$

Fazendo a substituição do valor de a, temos a Equação 11.

$$\frac{M}{M_0} = \cot\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right) - \frac{K_B T}{\mu H} = L\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right) \tag{11}$$

onde L é a conhecida função de Langevin.

A partir da Equação 11, fica relativamente fácil analisar se o sistema está no regime superparamagnético ou não. Se fizermos uma medida de magnetização *versus* campo magnético a diversas temperaturas e construirmos o gráfico M/M_0 *vs* H/T, e se essas curvas convergirem a uma única curva (curva de Langevin), o sistema estaria em regime superparamagnético perfeito. Não ocorrendo isso, podemos inferir que os desvios da lei de Langevin estarão relacionados com partículas que ainda aparecem bloqueadas no sistema, ou que apresentem anisotropia relativamente alta, ou ainda que interajam entre si. Assim, o motivo principal de um bom ajuste a uma curva experimental depende do conhecimento da distribuição de tamanho de partículas[31,32]. Se considerarmos que as partículas possuem uma forma esférica, e se conhecermos a distribuição de tamanho de partículas $f(\mu)$, a magnetização macroscópica será dada pela Equação 12.

$$M(H,T) = \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right) f(\mu) d\mu \tag{12}$$

Porém, para aplicarmos esta equação é necessário que façamos uso de uma distribuição apropriada. Para o caso de sistemas granulares as observações de medidas de microscopia eletrônica de transmissão indicam que essa função de distribuição é do tipo log-normal dada pela Equação 13.

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2\left(\mu/\mu_0\right)}{2\sigma^2}\right] \tag{13}$$

onde $N = \int f(\mu) d\mu$

Assim, podemos definir o que é magnetização de saturação em termos do momento magnético médio da distribuição $\langle \mu \rangle$ e do número N de partículas por unidade

[31] Knobel, M. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2000, 22(3), 387-395.
[32] Miranda, M. G. M., Da Rosa, A. T., Hinrichs, R.; *Physuca B: Condensed Matter*, 2006, 384, 174-178.

da amostra como mostra a Equação 14.

$$M_S = \int \mu\, f(\mu)\, d\mu \quad \therefore \quad M_S = N\langle \mu \rangle \tag{14}$$

Lembrando que $\mu = M_s V$, torna-se explicitamente clara a importante dependência do momento magnético com o volume da partícula. Evidentemente, a distribuição de volumes do sistema é um importante parâmetro para o estudo do comportamento magnético de um conjunto de partículas em regime superparamagnético.

Por outro lado, se uma medida (com tempo característico da ordem de 100s) estivesse sendo realizada sobre um sistema de partículas com uma distribuição de volumes, a uma temperatura fixa T, então o volume crítico Vc que separa aquelas partículas que estarão bloqueadas nessa temperatura (V > Vc), daquelas que estarão no regime superparamagnético (V < Vc) é dado pela Equação 15.

$$V_C \approx \frac{25 k_B T}{K_{ef}} \tag{15}$$

Para uma partícula esférica, isto representa um diâmetro crítico Dc dado pela Equação 16.

$$D_C \approx \left(\frac{150 k_B T}{\pi K_{ef}} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{16}$$

Assim, partículas magnéticas com diâmetro D < Dc, possuem comportamento superparamagnético na presença de um campo magnético externo

1. 2. 5 – Histerese magnética

Como mencionamos anteriormente, cada cristal é composto por domínios magnéticos. Quando esses cristais não estão nas dimensões de apenas um único domínio, como é o caso de nanopartículas abaixo do seu diâmetro crítico, esse material

acaba sendo constituído de múltiplos domínios formados em decorrência da minimização da energia magnetostática, correto? Correto. Para essas situações, a soma dos momentos magnéticos é praticamente zero. Diz-se então que a amostra está desmagnetizada. Na presença de campo, então, esses domínios estarão alinhados de acordo com seu eixo de fácil magnetização. Diz-se então que a amostra está magnetizada. Como mencionado também, conseguimos constatar a presença de partículas em regime superparamagnético a partir de curvas de magnetização (ou de indução magnética) em função do campo aplicado, como mostrado na Equação 11. Surgem daí alguns questionamentos. E se as partículas não estiverem em regime superparamagnético? Bem, nesse caso, elas apresentarão histerese magnética.

A histerese é a tendência de um material ou sistema de conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que as gerou. A Figura 11 representa esquematicamente uma curva de magnetização de algum material que apresenta histerese magnética.

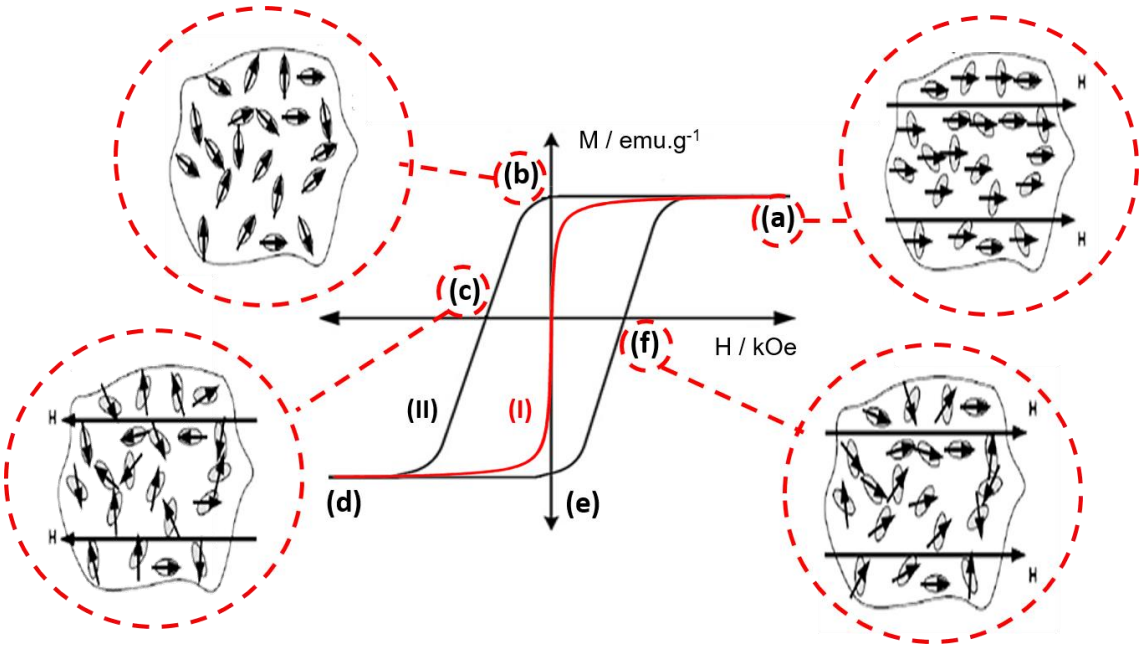


Figura 11. Curva de magnetização em função do campo aplicado para um material que não apresenta histerese (I) e outro que apresenta histerese (II). Representações esquemáticas dos momentos individuais dos átomos estão sendo ilustrados.

Conforme a amostra é exposta ao campo H, a magnetização cresce até o ponto de saturação (a), anteriormente discutido pelas Equações 10 e 14. Essa região é caracterizada pela movimentação das paredes de domínio e alinhamento dos momentos magnéticos de cada partícula ao eixo de fácil magnetização. Para materiais ferromagnéticos, quando o campo magnético aplicado for aumentado até a saturação, e em seguida for diminuído, a magnetização não diminui tão rapidamente quanto o campo H. Dessa forma, quando H chega a zero, ainda existe uma densidade de fluxo residual (b). É este campo o que fica nos imãs permanentes. Para que M chegue a zero (c), é necessário aplicar um campo negativo, chamado de força coerciva. Se H continuar aumentando no sentido negativo, o material é magnetizado com polaridade oposta. Desse modo, a magnetização inicialmente será favorecida, até quando se aproxima da saturação, passando a ser constante (d). A redução do campo novamente a zero deixa uma magnetização remanescente negativa, e, para reduzir M a zero, deve-se aplicar uma força coerciva no sentido positivo. Aumentando-se mais ainda o campo, o material fica novamente saturado, com a polaridade inicial.

Esse fenômeno que causa o atraso entre magnetização e campo magnético é chamado de histerese magnética, enquanto que o ciclo traçado pela curva de magnetização é chamado de ciclo de histerese. No caso de nanopartículas que estão em regime superparamagnético, (I), não é necessário a aplicação de um campo negativo para que a magnetização do material vá a zero e, portanto, os pontos (b), (c), (f) e (e), não serão visualizados.

2 – Resultados e Discussão

Antes de começarmos a discutir o desenvolvimento das nanopartículas de óxido de ferro, primeiramente, devemos pensar nos motivos que justifiquem seus usos e as razões pelas quais decidimos usar uma metodologia de síntese e não outra. Antes de decidirmos, entretanto, sobre uma ou outra rota, devemos considerar vários fatores, sejam eles de ordem ambiental, econômica e morfológico-estrutural.

Nas últimas duas décadas, o esforço tem se concentrado no desenvolvimento de rotas sintéticas que permitam um ótimo controle de formato e estabilidade coloidal. Muitos métodos incluindo a coprecipitação, a decomposição térmica e/ou redução, a síntese por micela e a síntese hidrotérmica são ótimos exemplos de rotas sintéticas para obtenção de partículas de alta qualidade, sejam elas obtidas em grande quantidade ou não, com alto ou baixo custo, em água ou outro tipo de solvente.

A coprecipitação é uma rota sintética conveniente e fácil para obtenção de óxidos de ferro a partir de soluções aquosas de sais de Fe(II) e Fe(III) pela adição de solução alcalina, em atmosfera inerte e temperatura ambiente. O tamanho, o formato e a composição das nanopartículas magnéticas será extremamente dependente do tipo de sal de ferro utilizado, da proporção Fe(II)/Fe(III), da temperatura de reação, do valor de pH durante e depois da reação e da força iônica do meio reacional. Uma vez determinadas as condições das sínteses, o procedimento se mostra extremamente reprodutível gerando partículas de ótima qualidade magnética.

Apesar de não serem muito estáveis em condições ambientais sendo suscetíveis a oxidação ou dissoluções em ambientes ácidos, o próximo estágio de oxidação do óxido em questão, a maghemita, ainda é ferrimagnética. Inclusive, muitas rotas visam induzir esse processo em meio ácido e oxidante gerando partículas com menores absortividades molares e estáveis em meio alcalino ou ácido.

Entretanto, mesmo a conversão de magnetita à maghemita sendo favorecida em condições ambientais, o grande desafio sintético de obtenção de magnetita está no fato de conseguirmos um bom controle na distribuição de tamanhos. Como muitas das propriedades magnéticas das partículas são dependentes do tamanho, um sistema polidisperso irá resultar em um material com condições magnéticas irregulares e inviáveis para determinadas aplicações.

Já as metodologias de preparação de nanopartículas magnéticas que envolvem a decomposição de compostos de coordenação de metais de transição, incluindo os organometálicos, são conhecidas como rotas não hidrolíticas. Tais rotas destacam-se por permitirem o controle fino da forma e das dimensões dos produtos. Tal metodologia consiste na síntese de nanocristais magnéticos monodispersos pela decomposição térmica de complexos metal-orgânicos, em solventes com altas temperaturas de ebulição, na presença de surfactantes como estabilizantes. Podem ser utilizados como precursores complexos metal-acetilacetonatos, [$M(acac)_n$], (M = Fe, Mn, Co, Ni, Cr; n = 2 ou 3); metal-cupferronatos [M^xCup_x], (M = íon metálico; Cup = N-nitrosofenilhidroxilamina [$C_6H_5N(NO)O$-]) ou carbonilas metálicas.

Ácidos graxos, ácido oléico e hexadecilamina são normalmente utilizados como surfactantes. Métodos baseados na pirólise de sais metálicos de ácidos graxos na presença de seus respectivos ácidos livres (ácidos decanóico, esteárico, láurico, palmítico e oléico), em solventes a base de hidrocarbonetos (1-octadeceno (ODE), n-eicosano, tetracosano e misturas de ODE e tetracosanos), além de termoativadores apesar de decorrentes, não são os mais simples. Modificações do método se baseiam na reação *in situ* de $FeCl_3$, um reagente não-tóxico e barato, e oleato de sódio 95 %, gerando complexos, e sua posterior decomposição térmica em solventes como 1-octadeceno, 1-eicoseno ou trioctilamina[33].

[33] Hyeon, T., Lee, S. S., Park, J., Chung, Y., Na, H. B.; *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(8), 12798-12801.

Importante destacar que essa abordagem geral de decomposição para síntese de nanopartículas de óxidos com tamanho e formato controlados, foi otimizada para produção em larga escala[34] colocando-se como uma das principais metodologias utilizadas pelos grupos que trabalham com o desenvolvimento de ferritas. A grande questão por traz do método é que os materiais gerados serão capazes de serem dispersos em solventes apolares e indesejáveis para aplicações biotecnológicas. Para que essas partículas se tornem solúveis em água, esforços estão sendo feitos nas tentativas de troca dos ligante da superfície do cristal.

A microemulsão é outra rota viável de síntese, onde dois líquidos imiscíveis são dispersos e estabilizados por um filme fino interfacial de moléculas de surfactante[35]. Nas microemulsões de água-óleo, a fase aquosa é dispersada como microgotas (50 nm) rodeadas por uma única camada de moléculas de surfactante na fase orgânica. O tamanho da micela reversa é determinado pela razão molar de água e surfactante[36].

Pela mistura idêntica das micelas em água e óleo com os reagentes desejados, as microgotas colidirão continuamente, coalescerão e quebrar-se-ão novamente gerando os precipitados dentro delas. Pela adição do solvente, como acetona ou etanol, na microemulsão, o precipitado pode ser extraído por filtração ou centrifugação da mistura. Nesse sentido, a microemulsão pode ser usada como um nanoreator para formação de nanopartículas.

Usando essa técnica, ligas cobalto-platina e cobalto-platina recobertas com ouro tem sido sintetizadas usando-se 1-butanol como cosurfactante e octano como a fase orgânica. MFe_2O_3 (M: Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg ou Cd) estão entre os materiais magnéticos mais importantes sintetizados por essa rota. Embora esses materiais magnéticos serem corriqueiramente sintetizados pela rota de microemulsão, o tamanho

[34] Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J. G., Noh, H. J., Kim J. Y., Park, J. H., Hwang, N. M., Hyeon, T.; *Nature Materials*, 2004, 3, 891-895.
[35] Langevin, D.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1992, 43, 341-369.
[36] Moulik, S. P., Rakshit, A. K.; *Surface Sci. Technol.*, 2006, 22(3), 159-186.

dessas partículas e o formato normalmente varia muito. Além disso, a janela de trabalho desse tipo de síntese é muito pequena assim como seu rendimento se comparado com as outras duas metodologias. Uma larga quantidade de solvente é necessária e, portanto, um aumento de escala se torna inviável.

Por último, sob condições hidrotérmicas, uma variedade de nanopartículas podem ser formadas. Um método hidrotérmico generalizado para sintetizar diferentes nanocristais em uma reação líquido-sólido-solução consiste basicamente num metil linoleato (sólido), numa fase líquida de ácido linoleico-etanol e uma solução de etanol em água em diferentes temperaturas de reação sob condições hidrotermais[37]. A estratégia se baseia na transferência de fase e nos mecanismos de separação ocorrendo nas interfaces do líquido, sólido e solução. Nanopartículas de ferritas podem ser preparadas com uma grande uniformidade de tamanho, mas com um baixo rendimento.

Bem, dessa maneira, se pensarmos em termos de simplicidade de síntese, preço de custo por batelada produzida, quantidade e tipo de solvente, capacidade de escalonamento e alto rendimento, a coprecipitação é a rota preferencial. Em termos de tamanho e controle morfológico, a decomposição térmica parece ser a melhor rota proposta uma vez que também consegue ser escalonada, embora utilizem-se grande quantidade de solventes, altas temperaturas e demande dias de síntese. Como alternativa, a microemulsão pode ser usada para sintetizar nanopartículas monodispersas com várias morfologias. Entretanto, este método requer uma grande quantidade de solvente e seu rendimento é muito pequeno. Já, a síntese hidrotérmica, é relativamente a menos explorada para sintetizar nanopartículas magnéticas, muito pelos mesmos motivos da microemulsão.

Por esses motivos, a coprecipitação se mostra ser uma técnica extremamente vi-

[37] Wang, X., Zhuang, J., Peng, Q., Li, Y.; *Nature*, 2005, 437, 121-124.

ável dentro dos objetivos da presente tese. Precisávamos de uma síntese rápida, em que fosse possível reproduzir uma grande quantidade de procedimentos em um curto espaço de tempo a fim de estudarmos as variações das características do nanomaterial formado conforme alterávamos alguma variável sintética como agitação, velocidade de adição, tipos de sais e de bases. Era também necessária uma síntese feita em água que facilitasse as posteriores funcionalizações, ancoramentos e aplicações e que gerasse uma grande quantidade de nanomaterial, por batelada, para que todos os testes fossem realizados com um único lote produzido.

Agora, podemos questionar a escolha das partículas. Mais precisamente, a escolha do ligante. Bem, o objetivo sempre foi utilizar a menor quantidade de recursos possíveis no desenvolvimento dos materiais magnéticos. Além disso, a utilização de grupamentos carboxílicos como agentes de funcionalização, tornam a superfície do material passível de sofrer modificação via reações de acoplamento, conferindo ao material, carga, característica particularmente interessante para evitar processos de coalescência e aglomeração. Dessa maneira, o ácido cítrico, a carboximetilcelulose e o ácido húmico, se tornam potenciais ligantes que conferem ao material, biocompatibilidade, estabilidade estérica, elétrica e dão funcionalidade à superfície pela exposição dos grupamentos carboxílicos, que também atuam na formação da ligação entre o núcleo magnético e o ligante, como veremos a seguir.

2.1 – MagNP@CIT

Os primeiros materiais aqui discutidos serão as nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com ácido cítrico[38-40]. Apesar de não serem materiais inéditos, eles são pobremente descritos e os procedimentos sintéticos são fracamente elucidativos, uma

[38] Răcuciu, M., Creangă, D. E., Airinei, A.; *European Physical Journal E,* 2006, 21, 117-121.
[39] Kotsmar, C., Yoon, K. Y., Yu, H, Ryoo, S. Y., Barth, J., Shoa, S., Prodanovié, M., Milner, T. E., Bryant, S. L., Huh, C., Johnston, K. P.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 12435-12443.
[40] Cheraghipour, E., Javadpour, S., Mehdizadeh, A. R.; *J. Biomedical Science and Engineering*, 2012, 5, 715-719.

vez que não foi possível reproduzir a síntese proposta pelos trabalhos em questão. Dessa maneira, procuraremos entender como acontece a formação dessa nanopartícula, quais os parâmetros sintéticos que influenciam o processo de produção do material e suas justificativas. Também serão descritas detalhadamente suas caracterizações estruturais com o intuito de mostrar como acontece a coordenação do ligante na superfície da partícula.

De maneira geral, a coprecipitação consiste em precipitar os sais de ferro na forma de um óxido em meio alcalino. Quando solubilizamos os sais de ferro em água, a formação dos respectivos aquacomplexos é favorecida independente da estabilidade termodinâmica destes em solução aquosa. As Equações Químicas 17 e 18 ilustram, de maneira genérica, qual o papel desses aquacomplexos na formação dos óxidos[41].

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} \xrightarrow{\uparrow pH} Fe(OH)_{2(s)} + 2H^{+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} \quad (17)$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} \xrightarrow{\uparrow pH} FeOOH_{(aq)} + 3H^{+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} \quad (18)$$

Quando *in situ*, tanto o hidróxido ferroso quando o oxido-hidróxido de ferro (III) reagem e favorecem a formação de magnetita como mostra a Equação Química 19.

$$2FeOOH_{(aq)} + Fe(OH)_{2(s)} \rightarrow Fe_3O_{4(s)} + 2H_2O_{(l)} \quad (19)$$

Entretanto, os mecanismos de formação do óxido podem variar, dentre algumas outras coisas, em função da razão de concentrações entre amônia aquosa (ou em função da razão de concentração de outra base qualquer durante o processo de síntese) e os sais de ferro. Isso explicará, a seguir, a escolha dos parâmetros sintéticos usados.

- **Adição lenta de base nos sais de ferro**

Na coprecipitação convencional, a solução dos sais de ferro, de pH ~ 1,5 e a

[41] Ahn, T., Kim, J. H., Yang, H. M., Lee, J. W., Kim, J. D.; *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 6069-6076.

solução alcalina, de pH ~11, são misturadas continuamente formando uma interface de contato com grande diferença de potencial hidrogeniônico. Enquanto os processos difusionais acontecem, o evento de precipitação é favorecido para cada porção de solução alcalina adicionada. Embora a interface permaneça durante curto intervalo de tempo, a quantidade de hidroxilas adicionadas reagirá com o Fe(III) presente na solução. A formação de $Fe(OH)_2$ não é favorecida pois o pH local ainda será relativamente baixo (a razão $[NH_3]$ / [Fe(II) + Fe(III)] ainda permanece menor que 2,0). Dessa maneira, verifica-se que a fase inicial formada será a akaganeíta (β-FeOOH), com hábito de bastonete.

Após a formação da akaganeíta, com rede cristalina monoclínica, os processos de adsorção de Fe(II) na superfície do cristal são favorecidos ao longo da direção [001]. Com o crescimento irrestrito nessa direção, os bastões são dissolvidos por desfavorecimento energético gerando entidades precursoras que agregarão de forma ordenada para a formação de um outro óxido de ferro, a goethita, (α-FeOOH) com rede cristalina ortorrômbica e termodinamicamente estável. Nesse momento, a razão $[NH_3]$ / [Fe(II) + Fe(III)] varia de 2,0 até 2,5. Interessante destacar que, após a formação de goethita, como fase transiente, acaba se formando hematita, resultado do crescimento longitudinal do cristal[44].

Com a adição sucessiva de base, a extremidade dos cristais começa a dissolver, reorientando a formação de um novo sistema cristalino cubico. Sistemas cúbicos, por sua vez, indicam o surgimento da magnetita e da maghemita como fases predominantes, que acontecerá para razões $[NH_3]$ / [Fe(II) + Fe(III)] maiores que 2,5. Visualmente, a solução segue variações bem evidentes de cor, terminando como um preto denso após o período reacional. Assim, a adição lenta de base sob uma solução aquosa de sais de ferro, orienta a formação de magnetita a partir de outras três fases (akaganeíta, goethita,

[41] Ahn, T., Kim, J. H., Yang, H. M., Lee, J. W., Kim, J. D.; *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 6069-6076.

e hematita). Uma delas, termodinamicamente estável, pode prevalecer ou permanecer inalterada, caso algum parâmetro como agitação ou velocidade de agitação seja alterado durante o processo sintético. Isso é ruim sob o ponto de vista magnético já que a goethita, antiferromagnética, pode prejudicar a qualidade da resposta na atuação de um campo externo ao sistema.

- **Adição rápida de base nos sais de ferro**

Nesse caso, uma adição rápida de base sob a solução de sais de ferro gera um gradiente local de pH que acaba induzindo a formação de $Fe(OH)_2$ pelo aumento abrupto de pH. Entretanto, enquanto a quantidade de hidroxilas é alta em torno do *spot* de adição, as proximidades não acompanham essa elevação de pH. Assim, quem reage inicialmente acaba sendo o Fe(II) e não o Fe(III).

Para uma razão $[NH_3]$ / [Fe(II) + Fe(III)] superior que 2,5 no *spot* de adição, conforme a agitação prossegue, essa razão cai para valores entre 2,0 e 2,2. Nesse instante, é observado a formação de lepidocrocita, (γ-FeOOH) que não é observada em adição lenta. Interessante destacar que a quantidade de lepidocrocita cai conforme o pH da solução cai enquanto a agitação do sistema prossegue dando origem ao óxido de ferro termodinamicamente estável, a goethita. Em seguida, o mecanismo segue da mesma maneira que na adição contínua, com transformações superficiais contínuas. Importante destacar que a principal evidencia de formação do hidróxido ferroso é seu aspecto leitoso esbranquiçado que varia para verde de acordo com a quantidade de O_2 solubilizado.

Mesmo em pequenas quantidades, o O_2 presente na solução previamente desaerada com N_2 é suficiente para indicar a formação do hidróxido[41]. A partir dessa constatação, o mecanismo proposto para a formação da magnetita nesse trabalho leva em conta a formação do intermediário, $Fe(OH)_2$, e a razão $[NH_3]$ / [Fe(II) + Fe(III)].

[41] Ahn, T., Kim, J. H., Yang, H. M., Lee, J. W., Kim, J. D.; *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 6069-6076.

Na síntese realizada com ácido cítrico, preferiu-se pela adição em sentido inverso ao convencional (adição da solução dos sais de ferro em ambiente alcalino).

A rápida adição dos sais gera um gradiente de pH mas em sentido contrário. Então a razão $[NH_3]$ / [Fe(II) + Fe(III)] será maior que 2,5 na maioria da solução e não mais localmente. Como o pH da redondeza irá reduzir levemente conforme adicionamos a solução dos sais, e se trabalharmos em condição na qual a razão $[NH_3]$ / [Fe(II) + Fe(III)] seja abruptamente maior que 2,5, a adição dos sais de ferro não será suficiente para reduzir a razão. Dessa forma, apesar de favorecermos a formação de $Fe(OH)_2$ no *spot* de adição, a formação da lepidocrocita não será favorecida já que a razão não foi reduzida a valores entre 2,0 e 2,2. A Figura 12 mostra um apanhado geral dos mecanismos discutidos.

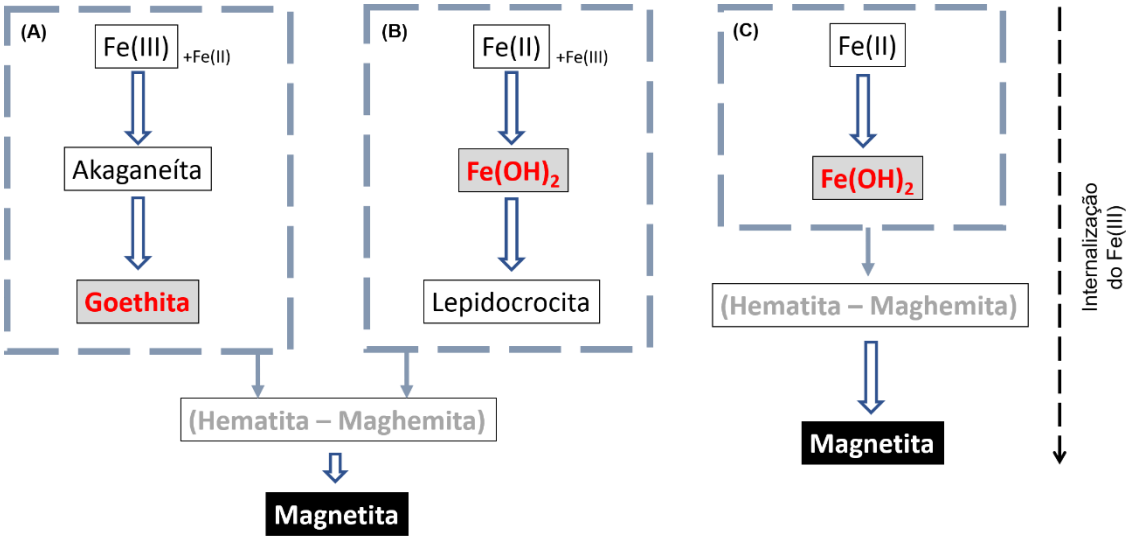


Figura 12. (A) Mecanismo recorrente quando da adição lenta da base sob a solução dos sais de ferro. Como fase intermediária, encontra-se a goethita, termodinamicamente estável. (B) Mecanismo recorrente quando da adição rápida da base sob a solução dos sais de ferro. Como fase intermediária, encontra-se o hidróxido ferroso, que terá sua formação favorecia pelo alto valor de pH local. (C) Provável mecanismo de formação da magnetita para o presente trabalho.

O ácido cítrico é um ácido orgânico fraco de fórmula $C_6H_8O_7$. À temperatura ambiente, o ácido cítrico é um pó cristalino branco higroscópico. Pode existir sob forma anidra ou monohidratada. A forma anidra cristaliza a partir de água quente, enquanto que as formas monohidratadas são cristalizadas a partir de água fria. Quando aquecido acima de 175 ° C, ele se decompõe, liberando, por consequência, dióxido de carbono e água. Interessante destacar que o ácido cítrico é um ácido ligeiramente mais forte do que os ácidos carboxílicos típicos porque a forma aniônica pode ser estabilizada por ligações de hidrogênio intramoleculares de outros grupos próticos, cujos pKa_s são: 3,13; 4,76; 6,39.

De maneira geral, como já dito anteriormente, a química de coordenação de nanopartículas metálicas é essencialmente controlada pelos átomos superficiais, que apresentam orbitais disponíveis para a ligação de espécies doadoras e receptoras. Consequentemente, em muitos aspectos espera-se uma similaridade entre as nanopartículas metálicas e seus respectivos complexos, permitindo a extensão dos princípios de ácidos e bases duros e moles de Pearson e dos conceitos termodinâmicos baseados nos orbitais de fronteira desenvolvidos por Klopman.

Sob o ponto de vista entálpico, existem pelo menos três grandes contribuições a serem consideradas na formação de um complexo Metal-Ligante. A primeira é a atração eletrostática entre o centro metálico e o ligante. A segunda descreve a contribuição da energia de formação da ligação covalente entre o metal e o ligante e, a terceira, engloba as diferenças nas energias de solvatação e dessolvatação das espécies. Agora, sob o ponto de vista entrópico, o processo de interação Metal-Ligante é beneficiado pelo grande número de moléculas de solventes que são liberadas para o meio.

Nessa perspectiva, vamos avaliar apenas a contribuição energética da formação da ligação covalente pela separação entre os orbitais do metal e do ligante que estão se combinando no processo de doação-recepção dos pares eletrônicos. Quando a

diferença de energia entre seus orbitais é muito grande, diminui-se a contribuição do termo de covalência na formação do complexo. Nesse caso, a afinidade se expressa preferencialmente por fortes interações eletrostáticas. Por outro lado, quando a diferença energética entre esses orbitais é muito pequena, aumenta-se a contribuição do termo de covalência na formação do complexo. Nesse caso, a afinidade se expressa preferencialmente por fortes ligações covalentes.

Generalizando, portanto, percebemos que os metais com cargas catiônicas elevadas e raios pequenos comportam-se como entidades mais duras, de onde é difícil remover elétrons ou mesmo compartilha-los. No sentido oposto, nos metais que apresentam cargas catiônicas pequenas e raios grandes, os elétrons podem ser removidos ou compartilhados com maior eficiência. Com isso, podemos dizer que ácidos duros preferem bases duras, e ácidos moles preferem bases moles. Dessa forma, a interação entre metais e ligantes duros pode ser diagnosticada pela variação positiva de entalpia e pelo valor bastante favorável de variação da entropia, que reflete o papel determinante do solvente no processo. No caso da interação entre metais e ligantes moles, a variação da entalpia é o fator determinante uma vez que a contribuição do solvente, nesse caso, é pequena. Isso acontece, pois, os sistemas moles são menos solvatados em relação aos sistemas duros, em virtude da menor concentração de carga.

Extrapolando os conceitos expostos por Pearson e Klopman para o entendimento da utilização de ligantes na superfície das nanopartículas, vamos considerar que o núcleo magnético de óxido de ferro atue como um ácido de Lewis e que interaja com algum substituinte por favorecimento entrópico ou entálpico. Pensemos, portanto, no citrato. Devido sua natureza de base dura, pouco polarizável, sua interação com átomos duros seria fortemente eletrostática.

Bem, como já dito anteriormente, existe uma grande variedade de óxidos de ferro. Se pensarmos na natureza do Fe(II) e do Fe(III) podemos constatar que o Fe(III)

é muito pouco polarizável e menor que o Fe(II). Isso lhe confere um caráter mais duro, portanto. Por esse motivo, a interação entre o Fe(III) e o citrato se dará de uma maneira muito mais entropicamente favorecida do que se tentarmos interagir com Fe(II). Surge dai a necessidade de pensarmos em um solvente adequado que assumirá um papel importante na formação da ligação e de pensarmos em óxidos que possuam preferencialmente Fe(III) e, obviamente, apresentem ainda características magnéticas. Por esses motivos, a funcionalização da magnetita é desfavorecida. Justifica-se, em primeira instância, a primeira motivação pela oxidação assistida do Fe(II), levando a magnetita à maghemita. Outros fatores serão discutidos mais adiante.

Um fato importante a se destacar é que existe uma diferença muito grande entre produzir a maghemita por oxidação assistida da magnetita ou produzir diretamente a maghemita por processos de oxidação *in situ*. A magnetita é um óxido estequiométrico que não possui vacâncias. Se produzirmos a maghemita de maneira controlada a partir de um óxido cuja célula unitária apresenta menos defeitos, garantiremos uma qualidade do cristal de maghemita muito maior, uma vez que ao produzirmos diretamente a maghemita, mais vacâncias podem ser originadas por um aumento nos processos de lixiviamento dos cristais, diminuindo assim suas propriedades magnéticas.

Entretanto, por que utilizar ácido cítrico e não citrato? Como mencionado anteriormente, as partículas de óxido de ferro são produzidas em um meio extremamente alcalino. Por conseguinte, a primeira espécie que se une ao óxido são hidroxilas, de natureza dura.

O motivo, portanto, de adicionarmos o ácido e não sua base conjugada, é favorecer o deslocamento da hidroxila da superfície da nanopartícula, a qual será substituída, assim, pelo sal produzido. A seguir, a Figura 13 mostra a caracterização vibracional inicial para a nanopartícula de óxido de ferro antes e depois a adição do ácido cítrico.

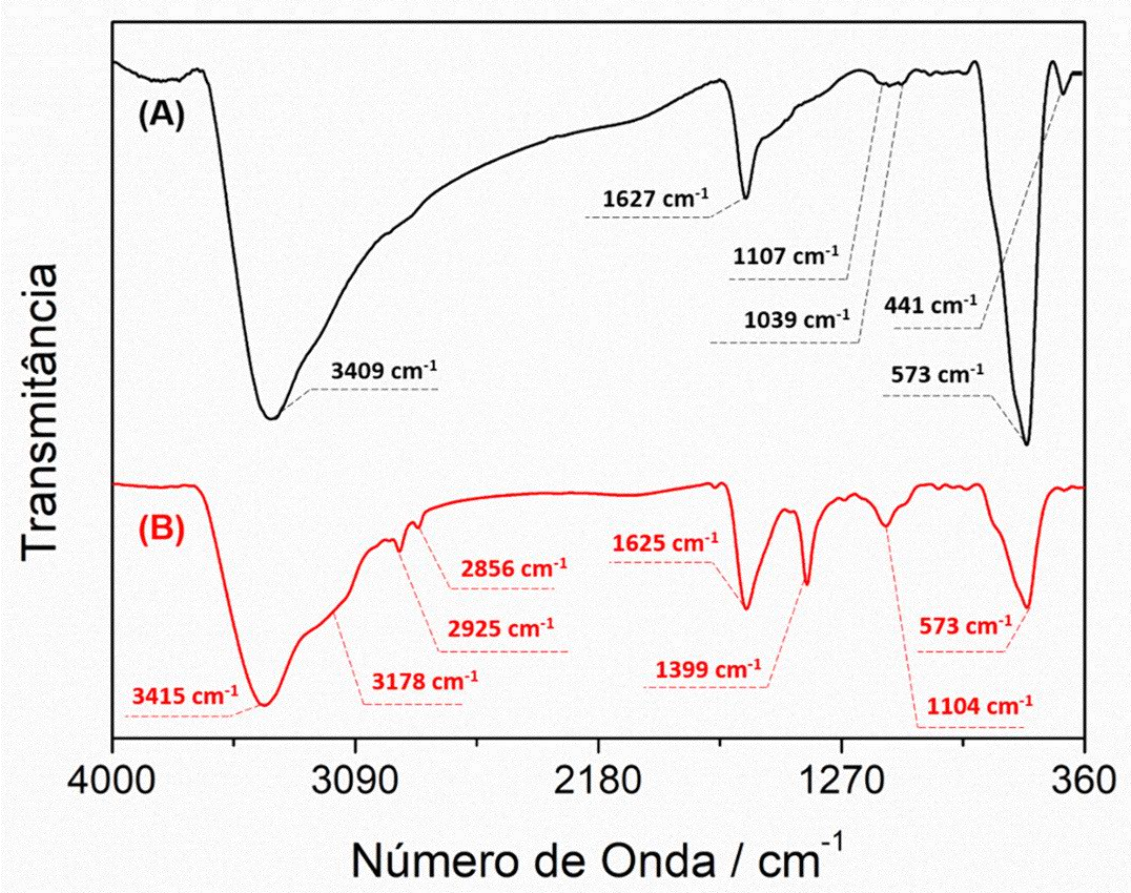


Figura 13. Espectros vibracionais na região do infravermelho. (A) Em preto, o espectro da nanopartícula magnética antes da adição do ácido cítrico. (B) Em vermelho, o espectro da nanopartícula magnética após a adição de ácido cítrico.

Primeiramente, uma banda intensa e larga cujos mínimos aparecem em 3409 cm^{-1} e 3415 cm^{-1} para ambos os materiais, antes e depois da adição do ácido cítrico, aparecem muito em decorrência do estiramento vibracional observado para a ligação O – H[42], advindos de água na amostra ou da superfície da partícula. Interessante destacar que o pequeno deslocamento observado nessa banda bem como o surgimento de um ombro definido em 3178 cm^{-1}, após a adição do ácido cítrico, são provenientes dos estiramentos O – H de ácidos carboxílicos quando interagindo, por ligação de hidrogênio, com outros grupamentos carboxílicos, pela formação de dímeros[43].

[42] Cheng, F. Y., Su, C. H., Yang, Y. S., Yeh, C. S., Tsai, C. Y., Wu, C. L., Wu, M. T., Shieh, D. B.; *Biomaterials*, 2005, 26, 729-738.
[43] Chalmers, J. M., Griffiyhs, P. R.; *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 2002, John Wiley & Sons Ltd.

Esse tipo de interação pode ser decorrente da presença de pelo menos um grupamento carboxílico voltado para fora da superfície da partícula. Da mesma maneira, máximos em 2925 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} só aparecem no espectro da nanopartícula após a adição do ligante. Esses sinais são bem característicos e evidenciam a presença de estiramentos simétricos e antissimétricos, νC – H. Grupamentos metila apresentam dois picos evidentes, chamados de dubleto de Fermi, que absorvem na região próxima de 2960 cm^{-1} e 2870 cm^{-1}. No caso de grupamentos CH_2, esse dubleto é deslocado para região próxima de 2930 cm^{-1} e 2850 cm^{-1}. Quando ambos grupamentos estão presentes, esse dubleto passa a não ser mais resolvido e se restringe a um pico único entre 2870 cm^{-1} e 2850 cm^{-1}. Como observa-se pelo espectro, a presença de CH_2 é evidente, provavelmente proveniente da cadeia carbônica do citrato da superfície. São observados, ainda, sinais em 1627 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} tanto antes quanto depois da adição do ácido cítrico. Bandas nessa região indicam dobramentos da molécula de água, δO-H, e podem indicar presença de água na amostra[44]. Todavia, essa banda está atrelada, também, aos estiramentos carboxílicos antissimétricos, que interferem na análise correta dos modos de coordenação do citrato na superfície[43].

Agora, a banda com máximo em 1399 cm^{-1} apenas no espectro da nanopartícula após a adição do ácido cítrico, pode ser a confirmação da presença de carboxilatos na superfície do material. Todavia, essa região é característica de muitas espécies que podem estar presentes tanto no KBr usado para a confecção das pastilhas quanto como contaminantes durante o processo de preparo. Essa banda pode ser proveniente da deformação C – O – H, δC-O-H, de ácidos carboxílicos alifáticos, das deformações de grupamentos CH_3 e CH_2, dos estiramentos simétricos de carboxilatos ou ainda dos dobramentos no plano de hidroxilas de ácidos carboxílicos. Cabe ressaltar ainda que a atribuição pode se dar por conta da presença de carbonatos na amostra e de estiramentos C – N[43].

[43] Chalmers, J. M., Griffiyhs, P. R.; *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 2002, John Wiley & Sons Ltd.
[44] Lenza, R. F. S., Vasconcelos, W. L.; *Química Nova*, 2002, 25(6), 893-896.

Interessante destacar agora, a presença de bandas, em ambos os espectros, em 1104 cm^{-1}, em 1107 cm^{-1} e em 1039 cm^{-1}. Essas bandas são provenientes, em sua maioria, da presença de Si na amostra. O estiramento Si – O – Si, νSi-O-Si, aparece na região compreendida entre 1100 cm^{-1} e 1000 cm^{-1}. Isso decorre do fato de que a síntese, por acontecer em ambiente extremamente alcalino e em temperatura elevada, pode desgastar o balão que é de vidro e liberar para a solução, SiO_2 ou derivados. Por fim, as bandas e os ombros em regiões inferiores à 750 cm^{-1} serão generalizadas como sendo provenientes do estiramento Fe-O, νFe-O. Entretanto, é por meio dessa região que iremos mostrar os mais diferentes padrões, de acordo com o tipo de óxido existente na amostra.

Além da análise vibracional na região do infravermelho, procuramos analisar o comportamento térmico dos materiais produzidos e avaliar precisamente se a existência do citrato na superfície é um fato ou apenas uma especulação. Dessa maneira, as amostras foram submetidas ao aquecimento em atmosfera oxidante como podemos ver na Figura 14.

Em (A) temos apenas a caracterização da nanopartícula de óxido de ferro, pura, sem a adição do ácido cítrico. Estão evidenciados, em 1) e 2), dois grandes eventos exotérmicos característicos de mudanças de fase[21], como discutiremos adiante.

Em (B) temos ácido cítrico, puro, sem prévio tratamento. Em (C) temos agora a nanopartícula de óxido de ferro funcionalizada com citrato. Também estão evidenciadas as regiões marcadas por 1) e 2), para podermos comparar com a análise em (A).

Finalmente, em (D), temos uma análise obtida por TG-MS na busca pelo fragmento m/z = 44 para a mesma nanopartícula funcionalizada com citrato, mostrada, anteriormente, em (C).

[21] Cornell, R. M., Schwertmann, U.; *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2003, Wiley-VCH.

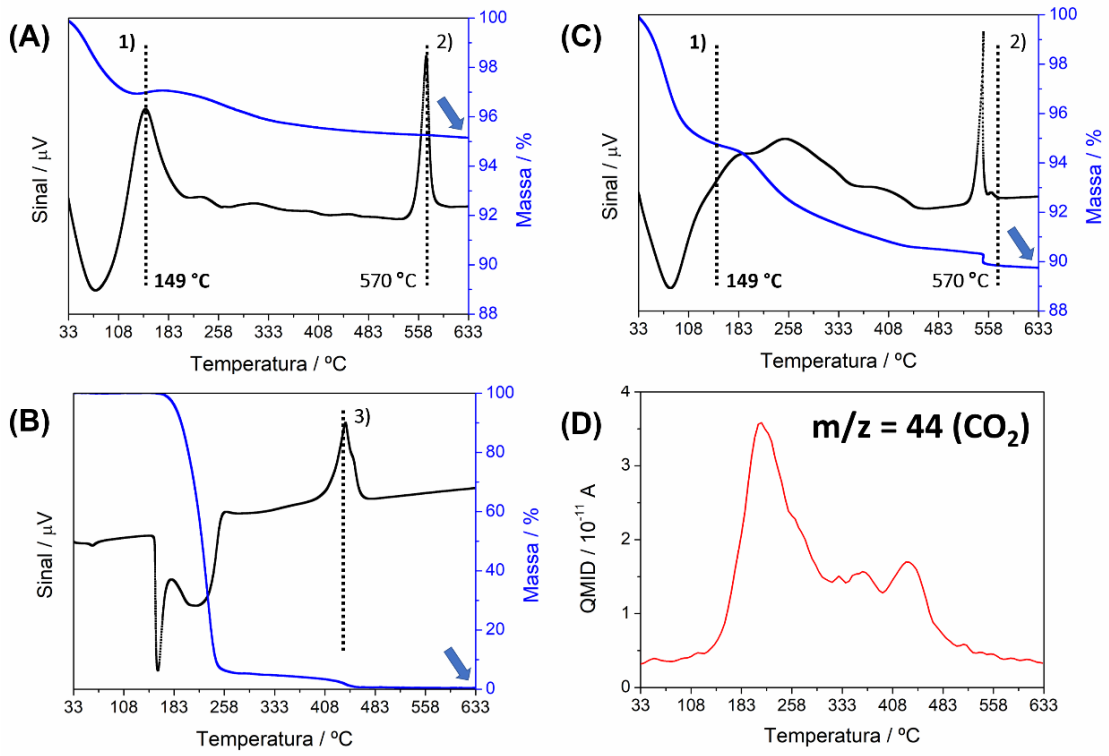


Figura 14. (A) Análise térmica da nanopartícula de óxido de ferro. Em azul, a perda de massa. Em preto, a curva de DTA para elucidação dos processos térmicos envolvidos. São evidenciados dois eventos em que ocorrem transições de fase da magnetita para maghemita, 1), e da maghemita para hematita, 2). (B) Análise térmica do ligante puro, ácido cítrico. (C) Análise térmica da nanopartícula de óxido de ferro funcionalizada com citrato. São mostrados a posição original dos eventos 1) e 2). (D) Análise por espectrometria de massas acoplada à análise térmica evidenciando a saída do fragmento m/z = 44 da amostra MagNP@CIT, em atmosfera oxidante.

O primeiro evento endotérmico, em (A), é decorrente da perda de 3% em massa, de água, da amostra. Já, os eventos representados por 1) e 2), evidenciam, respectivamente, dois processos de mudança de fase (magnetita para maghemita; maghemita para hematita). Esses eventos acontecem em faixas relativamente grandes de temperatura de acordo com a disponibilidade de oxigênio ou de outros agentes oxidantes. Os últimos 1,5% em massa perdidos podem ser provenientes de pouca água

de coordenação ou ainda de pequenos processos de desidroxilação. Obtém-se ao final da rampa de aquecimento, 95,5% em massa do material original.

Em (B) temos apenas o comportamento térmico do ligante, ácido cítrico. Uma grande perda de massa acontece entre 183 ºC e 258 ºC, acompanhada de dois eventos endotérmicos bem pronunciáveis, provavelmente decorrente dos processos de descarboxilação e liberação de $CO_{2(g)}$. A segunda e última perda de massa, também pode ser atribuída a desidroxilação do ligante. Não se obtém ao final da rampa de aquecimento qualquer massa pronunciável.

Em (C), realizamos a análise para a nanopartícula de óxido de ferro funcionalizada com citrato. O primeiro grande evento endotérmico é decorrente da perda de 4,5 % em massa de água. Essa maior quantidade em relação à nanopartícula pura pode ser justificada pela presença de citrato na superfície. É perceptível que tanto o evento 1) quanto o evento 2) sofreram alterações. Em (1) notamos que houve uma compensação dos eventos endotérmico, observado em (A), com o evento exotérmico, observado em (B). Essa primeira evidência é mais um motivo que justifique a existência de citrato na superfície. Em 2), observamos um leve deslocamento do sinal exotérmico proveniente da transição de maghemita para hematita. Entretanto, um outro sinal aparece, acompanhado de uma brusca perda de massa. Isso pode ser proveniente do evento 3), observado em (B), muito provavelmente decorrente da desidroxilação do citrato da superfície, muito mais deslocado, originado pela interação do ligante com o núcleo de óxido de ferro. Obtém-se ao final da rampa de aquecimento, 89,8 % em massa do material original.

Em (D), a análise por massas mostrou que $CO_{2(g)}$ é liberado por uma longa faixa de temperatura principalmente em 213 °C e 428 °C. Portanto, o eventos em 3), obtido em (B), e o pequeno sinal que surgiu ao lado do pico exotérmico da transferência de fase de maghemita para hematita, em (C), não são os mesmos eventos. Isso nos permite afirmar algumas coisas. O processo observado em 3) ainda é proveniente da

liberação de $CO_{2(g)}$ pela decomposição dos ácidos carboxílicos do ácido cítrico e não se correlaciona com os eventos de deshidroxilação. Como $CO_{2(g)}$ não é mais liberado a partir de 558 °C, o pequeno evento observado em (C), ainda pode ser considerado um processo de saída das hidroxilas, que agora não estão mais livres, mas sim, são influenciadas pela interação com o núcleo de óxido de ferro.

Dessa maneira, a partir da análise espectroscópica na região do infravermelho e das avaliações do comportamento térmico dos materiais de partida e das nanopartículas finais, bem como o uso da técnica termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas, é possível concluirmos que o citrato está presente na superfície da nanopartícula, em que um dos grupamentos carboxílicos esteja interagindo diretamente com o núcleo de óxido de ferro (infelizmente a presença de água na amostra impede que calculemos o delta entre os estiramentos simétricos e antissimétricos das carbonilas para sabermos o modo de coordenação do citrato na superfície da partícula) e, pelo menos um dos outros dois carboxilatos esteja protonado, o que justificaria a existência de interações interpartículas pela formação de dímeros. Também podemos concluir que a quantidade de citrato na superfície corresponda a carca de 5,2 % em massa do material original. Com essas informações, antes de tentarmos supor a quantidade de citrato na superfície da nanopartícula, precisamos saber quais são suas características morfológicas e estruturais, bem como se a suspensão final se apresenta dispersa e qual seria, portanto, a carga residual da partícula.

Para sabermos se algum dos dois grupamentos que estão voltados para fora da partícula está desprotonado, medimos o potencial zeta de uma suspensão de partículas, recém-sintetizada. O valor obtido de – 41,2 ± 1,3 mV nos permite supor que um dos dois grupamentos voltados para fora da nanopartícula pode estar desprotonado, uma vez que estamos admitindo que o outro grupamento está protonado. Por essa razão, podemos compreender melhor as características do nanomaterial.

A Figura 15 mostra uma caracterização por difração de elétrons das nanopartículas funcionalizadas com citrato, obtida durante a aquisição de uma imagem por microscopia eletrônica de transmissão, como consta em destaque. De acordo com o cartão JCPDS 19-0629, podemos afirmar que a amostra recém-sintetizada é magnetita. Entretanto, como podemos ver, os halos referentes às famílias [111] e [222] quase que não aparecem na difração em decorrência da baixa intensidade do sinal que advém de cristais nanoparticulados.

A imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostra que as nanopartículas são preferencialmente esféricas, com uma ligeira distribuição de tamanho e que formam pequenos aglomerados. Esses aglomerados podem surgir em decorrência da interação interpartícula pela formação de dímeros como já mencionado anteriormente.

Plano	d (exp)	d (Fe_3O_4) JCPDS: 19-0629
[220]	2.966	2.967
[311]	2.5341	2.5432
[400]	2.0971	2.0993
[422]	1.7120	1.7146
[511]	1.6150	1.6158
[440]	1.4836	1.4845

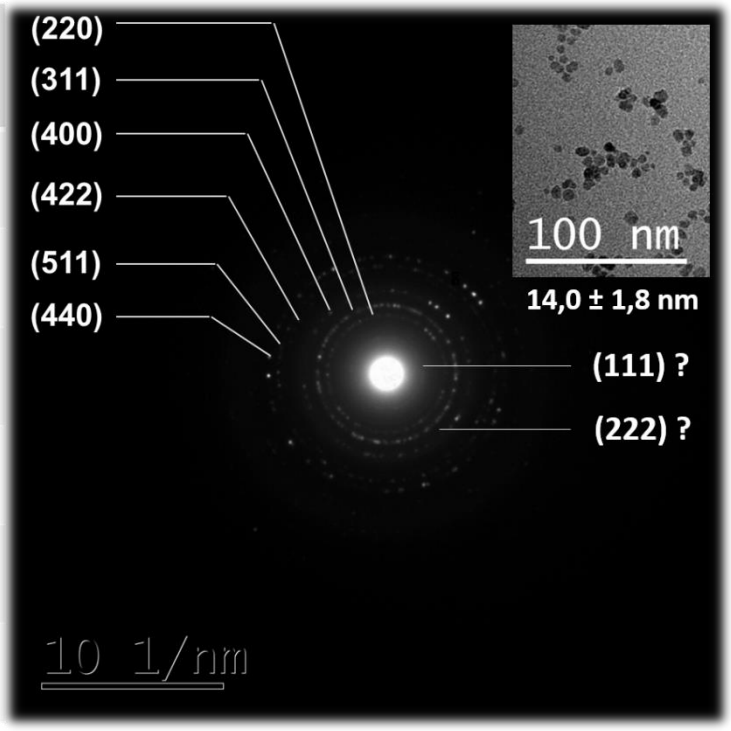


Figura 15. Difração de elétrons por área selecionada mostra a existência de planos característicos da magnetita. A imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão, em destaque, corrobora a ideia da interação interpartículas.

A caracterização por microscopia de escaneamento por sonda, em *tapping*, no modo topográfico e por imagem de fase esclarece alguns questionamentos. Como podemos ver, a imagem comprova a formação de dímeros pela interação entre os citratos da superfície dos óxidos de ferro bem como o tamanho médio dos aglomerados formados e das partículas individuais, corroborando com a imagem por microscopia de transmissão. Medidas por espalhamento dinâmico de luz, em distribuição de número, deram 39,8 ± 1,1 nm, confirmando, também, o raio hidrodinâmico dos pequenos aglomerados.

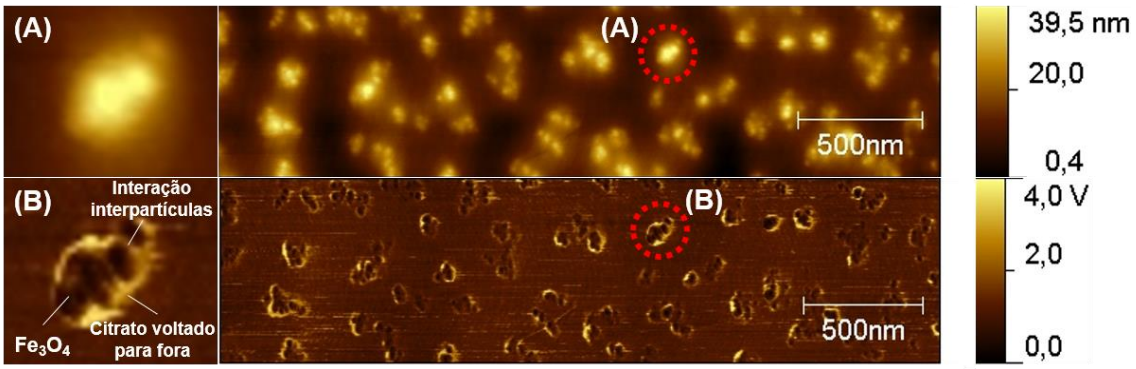


Figura 16. Imagens obtidas por microscopia de escaneamento por sonda, em *tapping*, no modo topográfico (A) e a imagem de fase (B). Em destaque, (B), vemos uma região mais clara ao redor das partículas em razão de um diferente atrito lateral da sonda e, portanto, uma diferente interação sonda-partícula se comparado com a parte superior.

2.1.1 – Processo de Oxidação Assistida (Fe_3O_4 / γ-Fe_2O_3)

Uma vez tendo sintetizado e feito as caracterizações iniciais da partícula funcionalizada com citrato, alguns questionamentos podem vir à tona. A magnetita, (fase preferencial da nanopartícula sintetizada como mostrado anteriormente), é um óxido estequiométrico. Entretanto, esse não é um óxido termodinamicamente estável, principalmente em razão da presença de íons de Fe(II) nos sítios octaédricos do espinélio invertido. Por esse motivo, nanopartículas de magnetita não apresentam grande estabilidade em condições ambiente. Como suas propriedades magnéticas são

intrínsecas à sua rede cristalina, o processo de oxidação aleatória pode danificar inclusive a sua capacidade magnética. Por essa razão, sempre se procura recobrir de maneira eficiente a superfície desses óxidos estequiométricos para evitar a transformação de fases de maneira espontânea. Uma das maneiras de se fazer isso é recobrir a partícula com passivantes estáveis e inertes, como sílica, pelo método de Stöber, antes de adicionar qualquer ligante que dê funcionalidade ao material, como o citrato por exemplo. Dessa maneira, a primeira pergunta que surge, portanto, é o porquê da preferência por não utilizar sílica ao redor da partícula.

O método de Stöber é um processo físico-químico para geração de partículas monodispersas de sílica. O processo foi descoberto em 1968 por Werner Stöber baseado em outro trabalho publicado por G. Kolbe em 1956. Nesse trabalho, silicatos de várias origens eram adicionados em mistura de água e etanol em ambiente de amônia, como catalisador. A solução resultante era então agitada gerando, assim, partículas de 50 a 2000 nm dependendo do tipo de silicato usado, tipo de álcool e razões volumétricas. As reações envolvidas acontecem a partir da hidrólise do silano indo a um silanol seguido por reações de condensação[45].

Entretanto, a utilização do método para o recobrimento do óxido com silanos envolve vários problemas, dentre eles a efetividade do recobrimento, a reprodutibilidade do processo e os gastos inerentes a mais uma etapa de síntese. Por que então não pensamos em oxidar de maneira assistida e controlada o óxido de partida, para que o recobrimento da partícula com silica não seja mais necessário?

Bem, a magnetita, como já dito anteriormente, não é um óxido termodinamicamente estável. Entretanto, a maghemita é metaestável. Isso significa dizer que a passagem para um próximo óxido, no caso, a hematita, não acontece mais de maneira espontânea. É necessária alguma energia de ativação mínima para que es-

[45] Hui, C., Shen, C., Tian, J., Bao, L., Ding, H., Li, C., Tina, Y., Shi, X., Gao, H. J.; *Nanoscale*, 2011, 3, 701-705.

sa transição aconteça. Por esse motivo, a produção de maghemita acaba sendo vantajosa, uma vez que não precisamos mais pensar no recobrimento inicial do óxido com, por exemplo, sílica. Se pensarmos ainda que apenas 25% da magnetização inicial da magnetita cai durante o processo de transição de fase para maghemita, ainda podemos apresentar um material com boa resposta magnética.

Por que gerarmos então magnetita primeiro e induzir a oxidação depois e não produzir maghemita diretamente, em uma única etapa? A passagem de um óxido estequiométrico para um não-estequiométrico envolve deslocamento de íons dentro do retículo cristalino (1/3 dos íons de Fe(II) são lixiviados, gerando vacâncias, e 2/3 dos íons de Fe(II) passa do sítio octaédrico para o sítio tetraédrico). Para isso precisamos de um ambiente impreterivelmente oxidante. Se esse ambiente, por sua vez, é gerado desde o início da síntese, podemos induzir um desgaste do material em demasia, produzindo talvez uma maior quantidade de vacâncias ou até mesmo a transição de fase do óxido metaestável para um termodinamicamente estável, que é a hematita, mas que não apresenta propriedades magnéticas importantes.

Assim sendo, uma vez produzido o óxido estequiométrico, não precisamos manter a partícula exposta a condições oxidantes por muito tempo, como veremos a seguir. Isso nos garante que o processo de lixiviação e oxidação do Fe(II) aconteça de maneira gradual e segura.

Um segundo motivo que justifique a produção da maghemita é a geração de mais sítios de coordenação na superfície da partícula que estão desocupados. A produção do óxido não-estequiométrico nos proporciona uma maior disponibilidade de regiões que serão passíveis de serem ocupadas pelos ligantes[46]. Como nessa transição de fase só teremos Fe(III), e uma maior disponibilidade de sítios coordenantes, a interação com ligantes de natureza dura serão muito favorecidas. Então, se durante a funcionalização

[46] Daou, T. J., Grenèche, J. M., Pourroy, G., Buathong, S., Derory, A., Ulhaq-Bouillet, C., Domnio, B., Guillon, D., Begin-Colin, S.; *Chem. Mater.* 2008, 20, 5869-5875.

da magnetita, alguma região do óxido tenha ficado exposta e não funcionalizada, durante a atuação do agente oxidante (que no caso é o $O_{2(g)}$ como veremos mais adiante), essas regiões passarão a serem sítios de coordenação em potencial, aumentando a capacidade do material em interagir com os ligantes disponíveis em solução. Isso ficou muito claro quando medimos novamente o potencial zeta da partícula após o processo de oxidação assistida. O valor passou de -41,2 ± 1,3 mV para -60,1 ± 1,3 mV, indicando que a quantidade de ligantes na superfície da partícula aumentou.

Existe ainda um terceiro motivo que justifique a oxidação assistida da magnetita à maghemita como etapa primordial para a formação do material em questão: A cor.

Como mostramos na Figura 6, a magnetita é preta. Isso decorre basicamente de três eventos. O primeiro motivo que justifique a cor preta desse óxido são transições d-d, que, apesar de serem proibidas, acontecem no óxido pelo evento de dupla-troca, como também já mostrado na Figura 8. O segundo motivo são as transições *OMCT (oxygen-metal charge transfer)*. Como vimos, o oxigênio atua como elemento em ponte dentro da rede cristalina do óxido. Isso favorece a transferência de carga no sentido dos íons de Fe(III). E, o último motivo que justifique a cor preta e profunda da magnetita são as transições *IVCT (intervalence charge transfer)*. A presença de Fe(II) e Fe(III) é o principal motivo da cor desse óxido[21].

Entretanto, durante o processo de oxidação, 2/3 do Fe(II) passa para Fe(III). Nesse sentido, as transições *IVCT*, passam a não existir mais. Por mais que os dois outros eventos ainda continuem acontecendo e, o *OMCT* até aumente sua contribuição pela maior quantidade de oxigênio no retículo cristalino, a cor preta e profunda passa a ser marrom escura ou clara dependendo do grau de oxidação da amostra. Mas, por que isso é interessante?

[21] Cornell, R. M., Schwertmann, U.; *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*, 2003, Wiley-VCH.

O objetivo final da presente tese é desenvolver um material magnético e fluorescente. Entretanto, a fluorescência é um fenômeno extremamente sensível a vários fatores, dentre eles, a supressão por reabsorção. Diminuir a banda de absorção da nanopartícula de óxido de ferro, portanto, diminui a chance de aniquilação do éxciton (caso tenha interesse de saber o que é um éxciton, pule para a página 127) pela nanopartícula. Ou seja, os fenômenos de supressão por Föster, como veremos em tempo oportuno, serão minimizados.

Assim, uma vez definido que a oxidação assistida pode ser uma vantagem por inúmeros motivos como mostrados anteriormente, a questão agora é como realizá-la de maneira branda. Isso se fez pela inserção controlada de ar na suspensão coloidal. Uma maneira rápida e barata. O monitoramento da transição de fase foi sendo realizado a partir da retirada de amostras sucessivas e analisadas por espectroscopia na região do infravermelho, Raman e por difração de raio-X de pó.

A magnetita pertence ao grupo espacial cúbico Fd3m. Por esse motivo, deveríamos observar cinco modos ativos no Raman (uma banda A_{1g}, uma banda E_g e três bandas T_{2g}) em contraste com as quatro bandas ativas no infravermelho (T_{1u}). A presença de um centro de inversão implica na mutua exclusão dos picos no Raman e no espectro de infravermelho[47].

A Figura 17 mostra as caracterizações por espectroscopia na região do infravermelho e Raman para cada amostra retirada durante 0, 30, 60, 120 minutos e após a adição de 10 mL de solução HNO_3, 0,1 $mol.L^{-1}$, a 70 ºC bem como são evidenciadas cinco importantes regiões no espectros de infravermelho e o deslocamento do modo A_{1g} durante os 120 minutos de borbulhamento de ar na suspensão.

[47] Faria, D. L. A., Silva, S. V., Oliveira, M. T.; *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, 28, 873-878

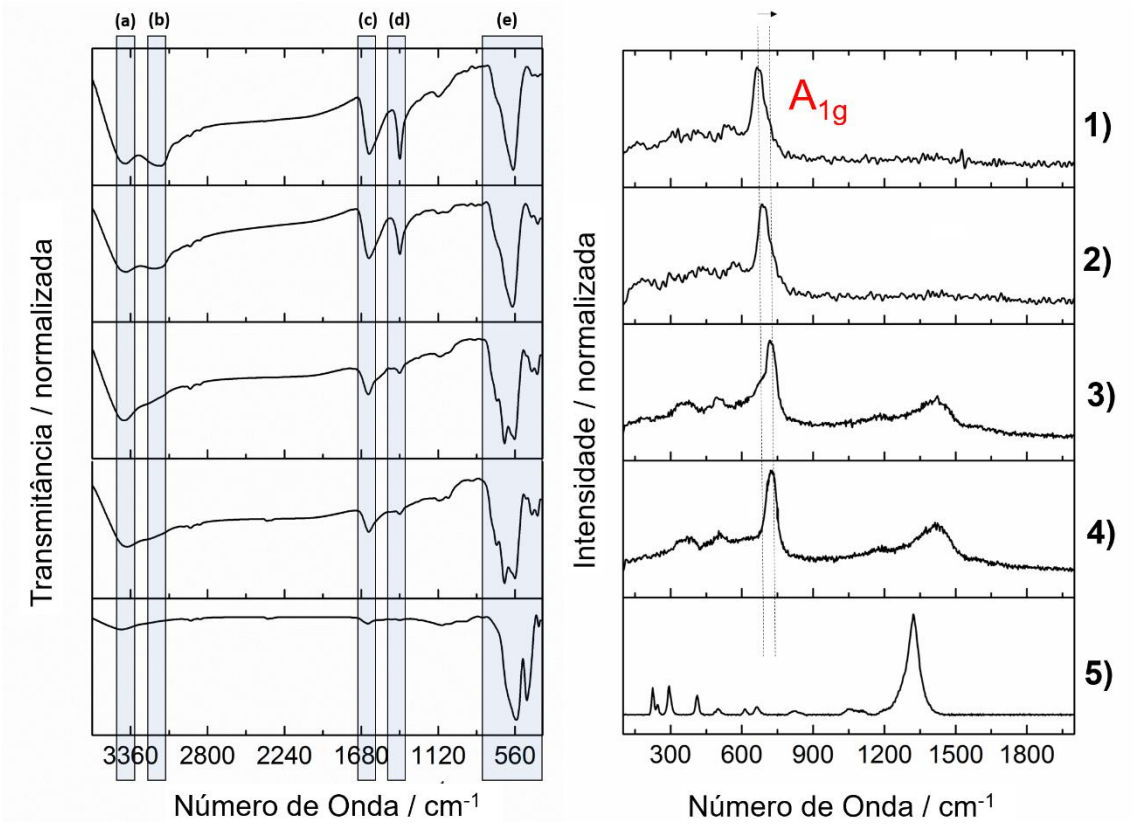


Figura 17. (Esquerda) Espectros na região do infravermelho para todas as amostras retiradas em 1) 0 minutos, 2) 30 minutos, 3) 60 minutos, 4) 120 minutos e 5) após adição de 10 mL de solução HNO_3, 0,1 mol.L^{-1} a 70 °C. Em destaque, cinco importantes regiões que sofrem modificações durante o processo de borbulhamento. (Direita) Espectros Raman para as mesmas amostras retiradas nos tempos supracitados. Em destaque, o deslocamento do modo A_{1g} durante o processo de borbulhamento.

Nos espectros de infravermelho, uma larga e intensa banda em cerca de 3410 cm^{-1}, (a), pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H, νO-H, proveniente de água na amostra. Após a adição do ácido cítrico, um novo sinal, em 3178 cm^{-1} aparece, sendo decorrente, como já discutido, de possíveis interações entre os ácidos carboxílicos de partículas adjacentes. O dobramento da molécula de água, δH-O-H, também pode ser observado em 1625 cm^{-1}, (c), assim como os fracos picos em 2925 cm^{-1} e 1856 cm^{-1}, característicos dos estiramentos da ligação C-H, νC-H, e dos estiramentos simétricos e antissimétricos do grupamento CH_2.

Em (d) podemos atribuir o sinal ao estiramento simétrico de grupamentos carbonílicos. Um fato importante a ser destacado é que essa banda praticamente se extingue após 60 minutos de borbulhamento de a. Entretanto, a banda em (c), apenas diminui de intensidade. Isso nos faz concluir que enquanto a banda em 1625 cm^{-1} apresenta contribuição dos dobramentos da água e do estiramento antissimétrico de grupamentos carbonílicos, a banda em (d) é praticamente pura e pode ser atribuída à presença de citrato na superfície da magnética. Isso foi provado com a medida do potencial zeta após 60 minutos de borbulhamento de ar.

Após 30 minutos, como já dito anteriormente, o potencial aumentou de -41,2 ± 1,3 mV para -60,1 ± 1,3 mV, indicando que a quantidade de ligantes na superfície da partícula pode ter aumentado, mas que não fica claro pela análise de infravermelho. Entretanto, após 60 minutos, o potencial caiu para -22 ± 1,9 mV e, após 120 minutos, a partícula perde a estabilidade e não se consegue ressuspendê-la adequadamente após precipitação pela troca de solvente. Isso, portanto, é decorrente dos processos de degradação do citrato na superfície com a adição ininterrupta de ar. É importante dizer também que a degradação do ligante pode não ser necessariamente proveniente só da adição de ar. Não podemos esquecer que o sistema permanece na temperatura de refluxo da água, o que poderia facilitar a degradação do citrato, por mais que a temperatura de 98 °C não seja a mesma da temperatura de descarboxilação do citrato como vimos na Figura 14.

Para confirmarmos a transição de fase ocorrida após o borbulhamento, realizamos medidas por difração de raio-x de pó para as cinco amostras retiradas, como mostra a Figura 18. A atribuição dos picos, para o tempo de 0 minutos, coincide com o padrão de difração de elétrons da Figura 15. Conforme iniciamos o borbulhamento, percebemos um leve deslocamento do plano (511), característico da transição de fase de magnetita para maghemita[48].

[48] Kim, W., Suh, C. Y., Cho, S. W., Roh, K. M., Kwon, H., Song, K., Shon, I. J.; *Talanta*, 2012, 94, 348-352.

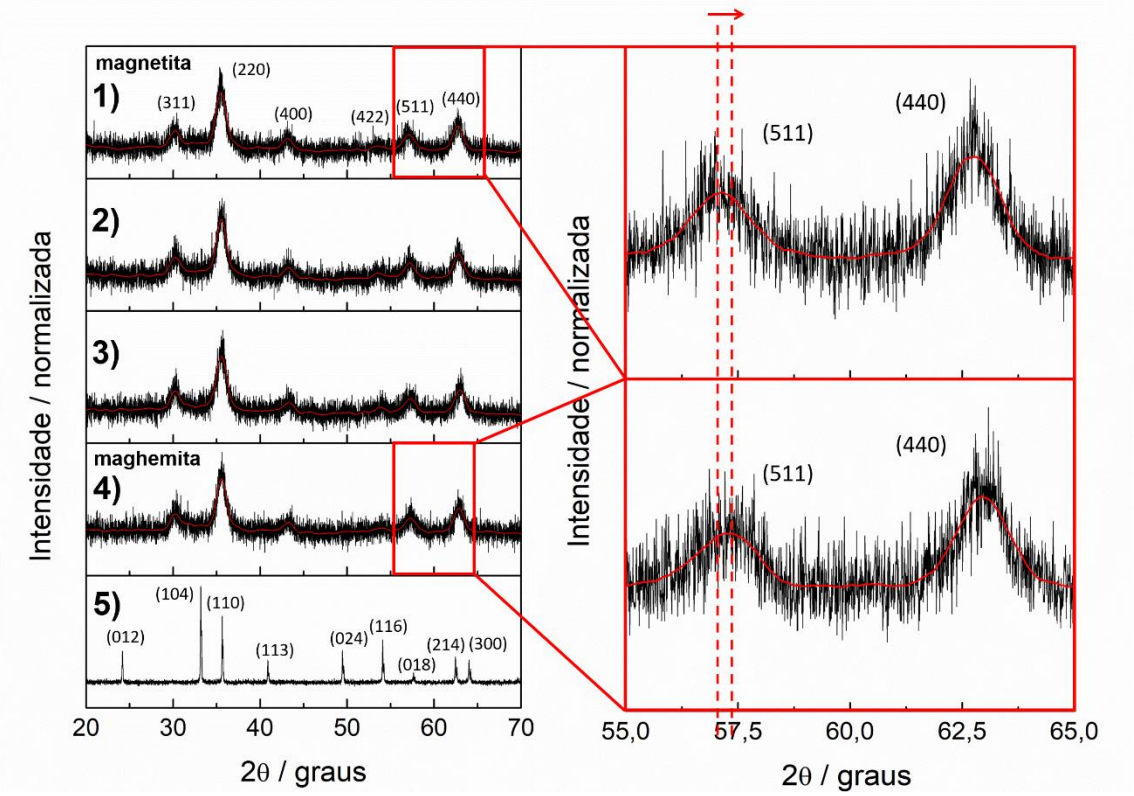


Figura 18. Sequência de difratogramas para as cinco amostras retiradas durante o processo de borbulhamento de ar, confirmando a completa transição de fase após 120 minutos de borbulhamento. Em (5), a conversão de maghemita para hematita só acontece pelo tratamento do primeiro com solução de ácido nítrico.

Como pudemos ver, após 120 minutos, a conversão para maghemita é total. Entretanto, após esses mesmos 120 minutos, praticamente toda capa orgânica foi decomposta. Dessa maneira, precisamos ponderar a respeito desses dois fatores. Por isso, preferiu-se trabalhar sempre com tempos de borbulhamento próximos de sessenta minutos para que garantíssemos ainda a presença de citrato na superfície e grande parte do núcleo de magnetita fosse convertido à maghemita.

O que precisamos ter em mente, agora, é o motivo pelo qual produzimos esses óxidos de ferro. Como já mencionado tem tempo oportuno, eles apresentam características magnéticas importantes quando na presença de algum campo magnético externo. Portanto, para podermos pensar na viabilidade de uso dessas

nanopartículas de maghemita recobertas parcialmente com citrato, precisamos antes, analisar o comportamento magnético dessas entidades na presença de campos externos. A Figura 19 mostra cinco curvas de magnetização (M) por campo aplicado (H) para as cinco amostras retiradas durante o processo de borbulhamento de ar.

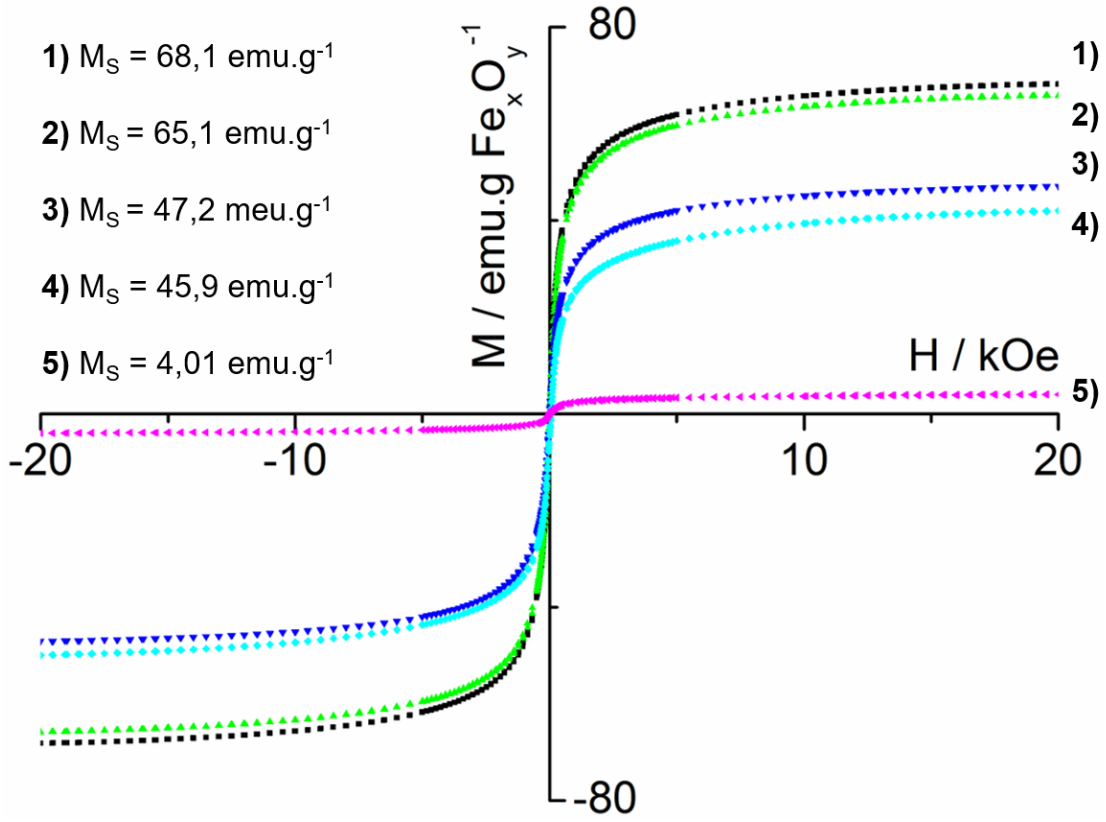


Figura 19. Curvas de magnetização (M) por campo aplicado (H) para as cinco amostras retiradas durante o processo de borbulhamento de ar. Fica perceptível o comportamento superparamagnético das nanopartículas mesmo após as transições de fase.

Como podemos ver, as amostras 1) e 2), retiradas no tempo 0 e após 30 minutos de borbulhamento, ainda apresentam uma ótima magnetização após aplicação de 2 T de campo. Pelas demais caracterizações, podemos concluir que os óxidos obtidos para esses dois tempos são preferencialmente magnetita. Após 60 minutos, a magnetização cai em aproximadamente 30%. Isso pode ser explicado pela oxidação quase que total de todo Fe(II) presente na amostra, evidenciando, portanto, que o óxido preferencial formado após 60 e 120 minutos é a maghemita. Por fim, após tratamento com ácido

nítrico, a magnetização cai abruptamente, mostrando uma conversão da célula unitária cúbica para uma ortorrômbica, característica da hematita, em que os momentos magnéticos quase que se anulam, plano a plano. A Figura 20 mostra uma representação pictórica a respeito do material obtido após a oxidação assistida evidenciando um aumento na força de interação do citrato com a superfície oxidada da magnetita em razão da ausência dos íons de Fe(II) e da presença de vacâncias ou sítios de coordenação passíveis de serem ocupados. Está salientado também a existência de um grupamento carbonílico protonado e dois, desprotonados.

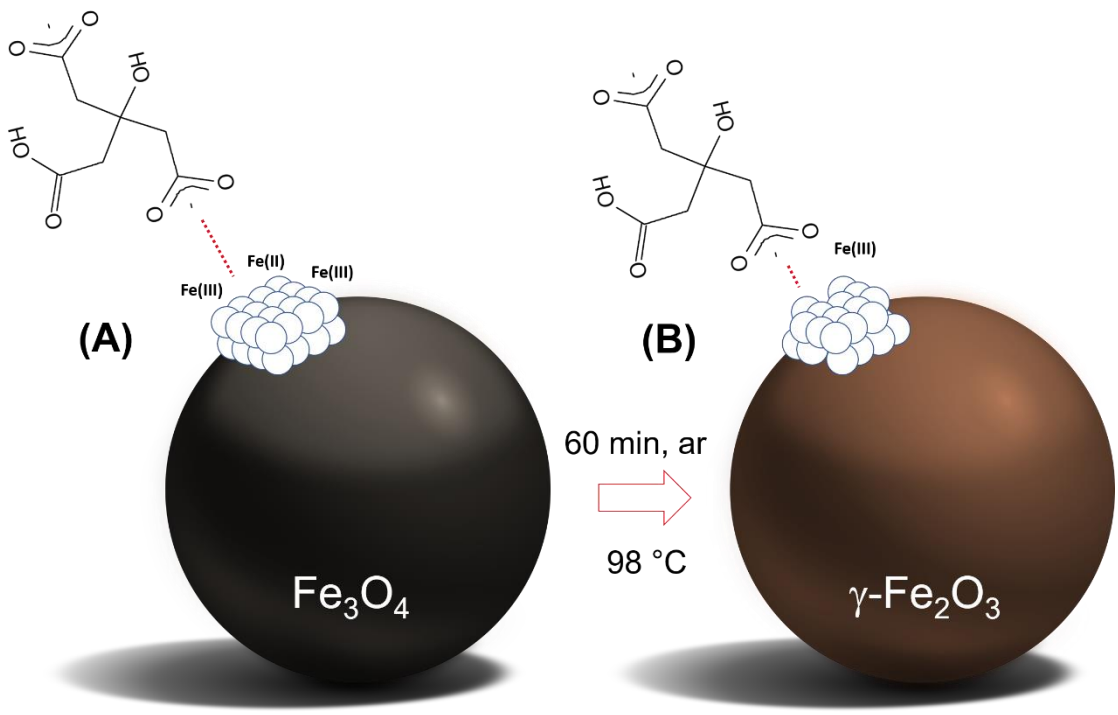


Figura 20. Representação pictórica do produto final obtido após 60 minutos de borbulhamento de ar a 98 °C. A oxidação de todo Fe(II) favorece a ligação do citrato na superfície da partícula bem como o surgimento de vacâncias passíveis de serem ocupadas pelo ligante em questão.

Essa nanopartícula de maghemita funcionalizada com citrato foi a plataforma magnética utilizada para o ancoramento dos semicondutores nanocristalinos fluorescentes, para a prova de conceito, como veremos em tempo oportuno.

As próximas duas partículas que serão expostas na presente tese foram também desenvolvidas como partículas promissoras ao ancoramento dos *quantum dots*, na geração de nanomateriais com propriedades magnéticas e fluorescentes. Entretanto, os testes de ancoramento ainda não foram realizados. Dessa maneira, destacaremos apenas algumas de suas principais características e as aplicações paralelas que foram realizadas como prova de conceito.

A grande diferença dessas duas próximas partículas em relação à nanopartícula de maghemita funcionalizada com citrato, é o uso de macromoléculas que atuam preferencialmente como estabilizantes estéricos. Essas macromoléculas orgânicas de origem natural e solúveis em água, são de baixo custo, de fácil obtenção e tornam o processo de produção das nanopartículas mais simples.

2.2 – MagNP@AH

A matéria orgânica existente em solos e águas naturais apresenta-se como um sistema complexo de várias substâncias de diversas naturezas e por uma transformação contínua, sob a ação de fatores físicos, químicos e biológicos. O material originado de todas essas transformações pode ser dividido em dois grandes grupos. O primeiro, denominado genericamente de substâncias não húmicas, é constituído por proteínas, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos graxos e outros compostos orgânicos de características físicas e químicas bem definidas. O segundo, denominado de substâncias húmicas (SH), origina-se da oxidação e subsequente polimerização da matéria orgânica. Esse último grupo apresenta-se como uma mistura heterogênea de moléculas polidispersas com elevadas massas moleculares e grupos funcionais distintos. Em função de sua solubilidade em meio aquoso, essas substâncias podem ser classificadas em ácidos fúlvicos, que é a fração solúvel em meios alcalinos e ácidos e os ácidos húmicos, fração solúvel em meio alcalino e insolúvel em pH < 2.

Em especial, os ácidos húmicos, largamente presentes no solo, auxiliam as plantas na extração de metais muito decorrente de sua estrutura química alquílica e aromática que suportam grupamentos carboxílicos, hidroxilas fenólicas e quinonas como mostra a Figura 21.

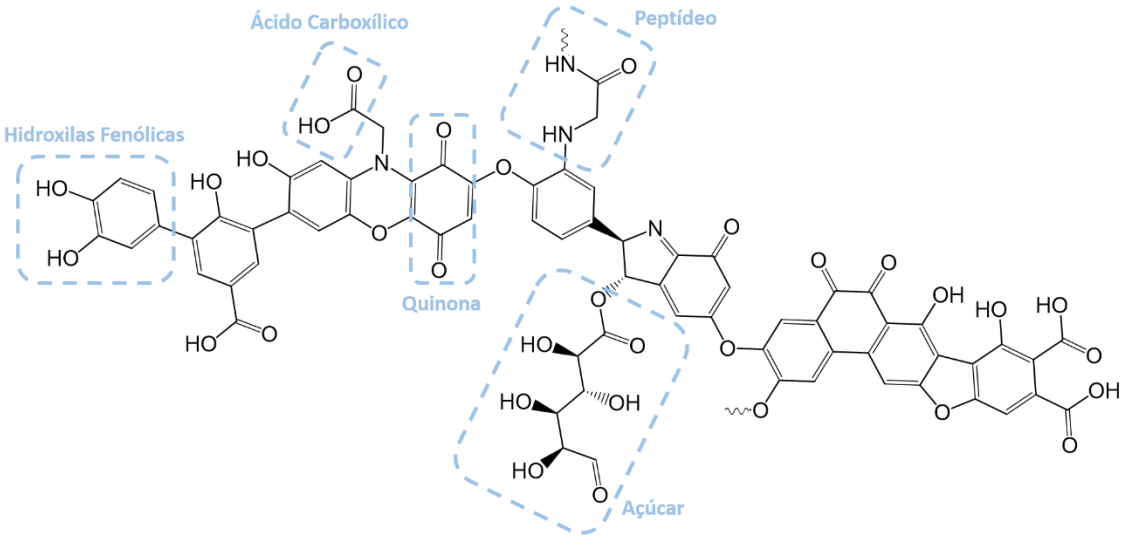


Figura 21. Representação esquemática de uma das possíveis estruturas do ácido húmico. Estão destacadas os principais grupamentos e funções da molécula.

A intenção, portanto, do presente trabalho, é dar funcionalidade às nanopartículas a partir da interação desse ligante supracitado, de origem natural, com os óxidos de ferro. Entretanto, um problema que advém da formação desse tipo de partícula é a dificuldade de realizarmos caracterizações superfíciais, assim como foi realizado para a nanopartícula de maghemita recoberta com citrato, pelas características inerentes do ligante.

Os ácidos húmicos são um conjunto de macromoléculas, de estrutura não muito definida. Essa estrutura mostrada na Figura 21 é apenas uma representação de uma das possíveis estruturas químicas do ligante. Essa heterogeneidade de estruturas implica na dificuldade de caracterizarmos as nanopartículas. Outro grande problema que esse tipo de material apresenta é a grande capacidade de retenção de água. Isso inviabiliza as caracterizações vibracionais na região do infravermelho e as difrações de

raio-x de pó, sem contar as imagens por microscopia eletrônica de transmissão e varredura. Por essa razão, para testarmos a funcionalidade do material produzido, procuramos trabalhar com sua aplicação final, ou seja, a partir do sinergismo entre as propriedades magnéticas dos óxidos de ferro e a capacidade complexante do ácido húmico, testamos sua funcionalidade no tratamento de águas contaminadas com Ni(II), Co(II), Cu(II), Hg(II) e Pb(II).

Não obstante da dificuldade de se caracterizar a partícula, esse trabalho foi desenvolvido em conjunto com o Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, ETEC de Osasco II, com o intuito de levar aos alunos do ensino médio e, por que não, extrapolar a possibilidade de se trabalhar difíceis conceitos com alunos que ainda não concluírem sua passagem pelo colégio, um tema da atualidade e de uma maneira que não é muito comum à pós-graduação. Importante destacar que todo o desenvolvimento e caracterização foi realizado previamente no laboratório. Após o entendimento do sistema, adaptamos os protocolos e as provas de conceito para serem realizados no colégio em questão.

Portanto, a prova de conceito da nanopartícula funcionalizada com ácido húmico foi realizada em um experimento de 3 horas com alunos do ensino médio, que aprenderam a sintetizar o material e analisar os resultados de adsorção dos metais em questão capturados de uma água artificialmente contaminada. Importante salientar que os alunos participaram de um colóquio de introdução a química ambiental, sustentabilidade e nanociência antes da realização dos experimentos[49].

Como mostra a Figura 22, os estudantes puderam notar que o ácido húmico apresenta uma capacidade natural de capturar ions do solo pela ação das raízes. Explorando portanto essa capacidade, a habilidade do ácido húmico em formar complexos com íons metálicos foi usada de maneira sinérgica na associação com nano-

[49] da Silva, D. G., de Melo, F. M., Junior, A. T. S., da Cruz, B. C., Prado, C. C. P., Vasconcelos, L. C. P., Lucas, V. A. S., Toma, H. E.; *Journal of Chemical Education*, 2016, 93, 1929-1934.

partículas magnéticas de óxido de ferro para o tratamento de uma água contaminada com os metais já citados anteriormente.

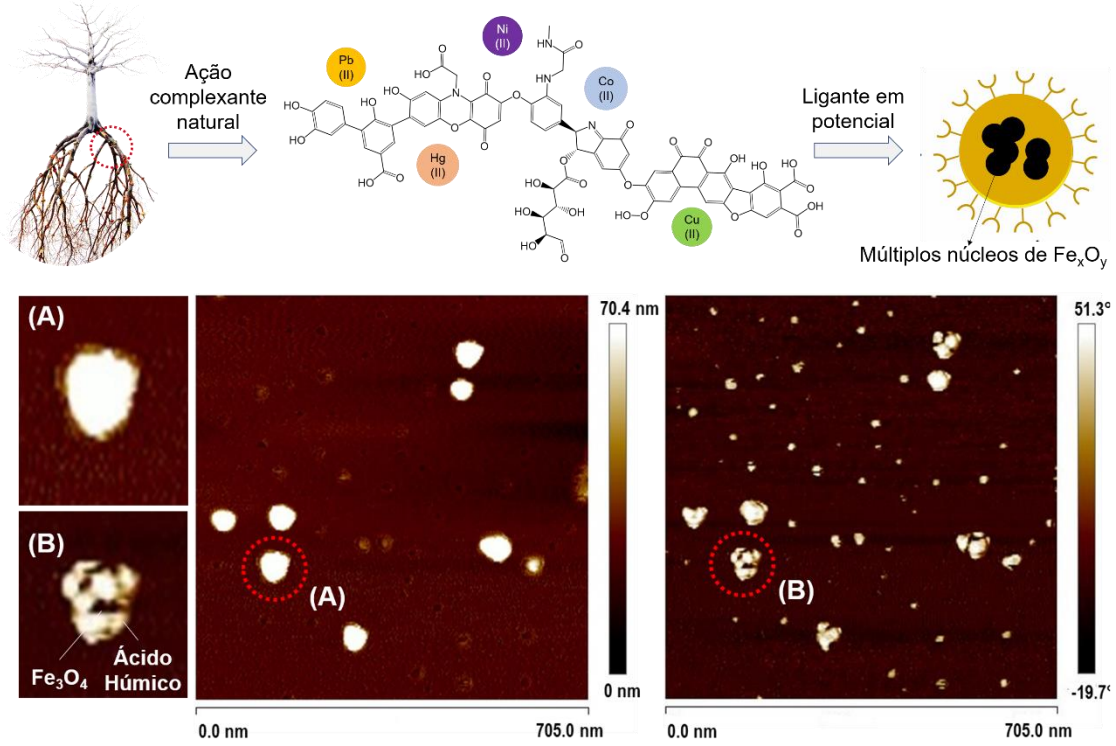


Figura 22. Representação esquemática da funcionalização das nanopartículas de óxido de ferro. Embaixo, temos imagens obtidas por microscopia de escaneamento por sonda, em *tapping*, no modo topográfico (A) e de fase (B), respectivamente, evidenciando a formação de múltiplos núcleos de óxido de ferro recobertos com o ácido húmico. Esse comportamento pode favorecer a captura de metais.

Pela imagem de AFM, foi possível analisar a formação de pequenos aglomerados com cerca de 70 nm de diâmetro e a existência de material orgânico livre, facilmente retirado por lavagens sucessivas.

Tendo sintetizado, portanto, as nanopartículas, os alunos realizaram os estudos de adsorção dos metais. Primeiramente, foram preparados 4 (quatro) tubos com concentração conhecida dos metais em estudo (Ni(II), Co(II), Pb(II), Cu(II) e Hg(II) em todos os tubos). Em seguida, a cada um dos tubos foi adicionado um volume

correspondente de suspensão de nanopartículas funcionalizadas com ácido húmico de modo com que a concentração final de partículas fosse, respectivamente, 1,0 %, 0,5 %, 0,25 % e 0,1 % em massa. Como mostra a Figura 23, a análise de captura foi realizada com o sobrenadante após a sedimentação magnética das partículas com a aplicação de campo externo.

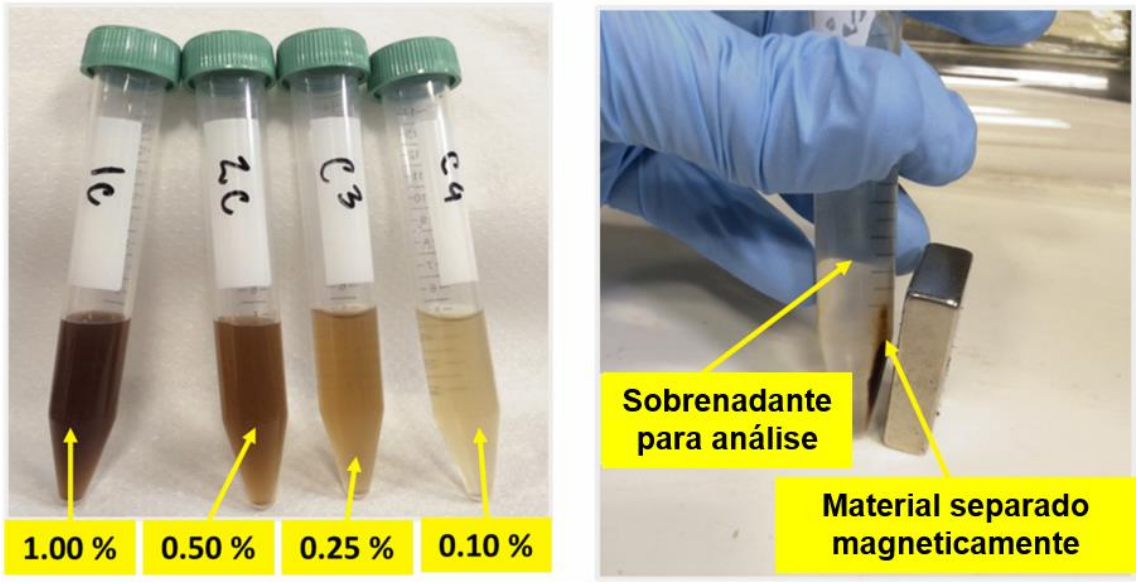


Figura 23. (Esquerda) Quatro tubos contendo todos os metais em concentração conhecida juntamente com as nanopartículas magnéticas funcionalizadas com ácido húmico nas concentrações mostradas (1,0 %, 0,5 %, 0,25% e 0,10 % em massa). (Direita) Processo de sedimentação magnética realizada pelos alunos.

É importante destacar que as suspensões contidas nos tubos de 1 a 4 devem ter seu pH ajustado entre 9 e 10 para garantir que os grupamentos de interesse no ligante em questão estejam preferencialmente desprotonados. Entretanto, com o intuito de instigar a discussão e as problemáticas por trás do experimento, esse ajuste foi realizado com solução de amônia aquosa ($NH_4OH_{(aq)}$), capaz de prevenir a precipitação dos hidróxidos correspondentes dos metais, pela formação de amincomplexos.

Devemos notar que o ácido húmico é um forte agente complexante e, mesmo em condições diluidas, esse ligante deve ser capaz de deslocar as amônias das esferas de

coordenação dos complexos. A Figura 24 mostra os resultados obtidos da análise do sobrenadante após o tratamento da solução com as nanopartículas de óxido de ferro funcionalizados com ácido húmico.

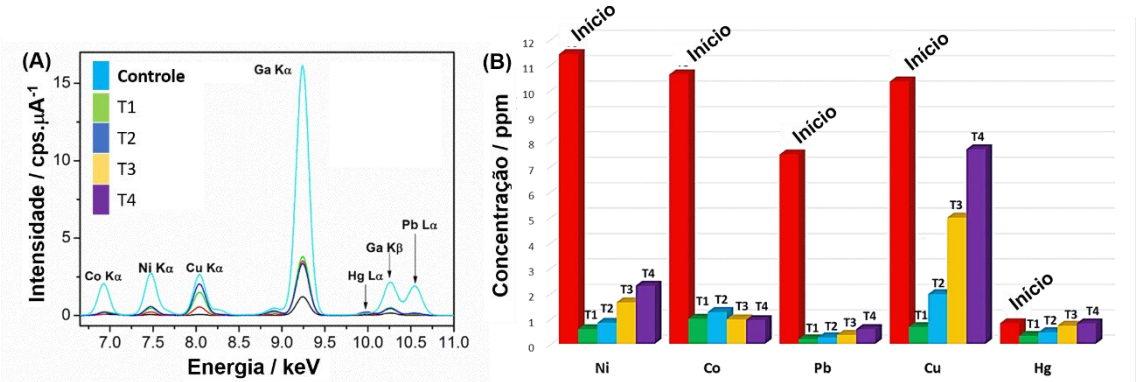


Figura 24. (A) Análise quantitativa do sobrenadante por fluorescência de raio-x. O padrão interno utilizado foi de Gálio. (B) Concentrações finais obtidas após o tratamento das soluções com as nanopartículas.

Os resultados mostrados na Figura 24 instigaram diversos tipos de discussões em razão dos resultados “inesperados” obtidos para a recuperação do cobre e do mercúrio principalmente. Digo “inesperados” pois o uso de hidróxido de amônio no ajuste de pH foi proposital em razão da disponibilidade de amônia em solução.

Embora a eficiência de remoção seja muito próxima para os íons de Ni(II), Co(II) e Pb(II), essa eficiência foi muito menor em relação ao Cu(II) e ao Hg(II). Esse resultado pode ser um grande quebra-cabeça para os alunos uma vez que os íons de Hg(II) formam complexos bem fortes com ligantes bem comuns. Na verdade, da mesma maneira que abordamos as explicações sobre preferência de ligante no caso da nanopartícula de maghemita recoberta com citrato em se tratando da relação “duro” e “mole” proposta por Pearson e Klopman, no presente caso, também usaremos essa abordagem.

Os íons Hg(II) são tipicamente moles, grandes e bem polarizáveis. Entretanto, os principais grupamentos do ácido húmico são duros ou intermediários. Dessa maneira,

quando a concentração de partículas, em massa, é muito pequena, a captura do Cu(II) e, principalmente do mercúrio, não é eficiente pela presença de amônia em solução, como mostram as Equações Químicas 20 e 21.

$$M^{2+}_{(aq)} + nNH_{3(aq)} \rightleftarrows \left[M\left(NH_3\right)_n\right]^{2+}_{(aq)} \quad (20)$$

$$MgNP@AH + \left[M\left(NH_3\right)_n\right]^{2+}_{(aq)} \rightleftarrows MgNP@AH^{x}M + nNH_{3(aq)} \quad (21)$$

Esses resultados mostraram uma maneira diferente de caracterizar a partícula. Ao invés de recorrermos às técnicas como fizemos com a nanopartícula de maghemita recoberta com citrato, pelas dificuldades apresentadas pelas partículas com ácido húmico, procuramos focar na aplicação como prova de conceito. Não obstante, mostramos também que esse tipo de abordagem abre um leque de opções para que temas complicados sejam trabalhados dentro do ensino médio.

Dessa maneira, conseguimos ver que a partícula magnética funcionalizada com essa macromolécula atua como uma ótima ferramenta de captura de metais, o que nos garante a existência de grupamentos livres voltados para fora da partícula assim como acontece com as partículas de maghemita funcionalizadas com citrato. Portanto surge, novamente, outra plataforma em potencial para o ancoramento dos *quantum dots*. Como já dito anteriormente, a presente tese só irá expor os resultados obtidos para a primeira partícula discutida. No caso da nanopartícula funcionalizada com ácido húmico, os resultados de ancoramento tem se mostrado promissores, mas que não serão expostos por falta de evidências experimentais e por problemas que ainda não foram contornados como por exemplo a falta de capacidade em gerar sempre a mesma quantidade de múltiplos núcleos magnéticos o que interfere, diretamente, na quantidade de ligante voltado para fora da partícula.

2.3 – MagNP@CMC

Da mesma maneira que usamos a macromolécula de ácido húmico, vamos agora salientar alguns pontos do uso de outra macromolécula, a carboximetilcelulose, CMC, na funcionalização dos óxidos de ferro. Apesar dessa partícula já ter sido exaustivamente explorada em outra Tese[50], e também já publicada em periódico internacional[51], na qual fiz parte como desenvolvedor da partícula durante o término da minha iniciação científica e início do doutorado direto, cabem aqui algumas considerações.

A carboximetilcelulose, CMC, é um éter de celulose aniônico, solúvel em água e de grande importância como agente floculante, sendo utilizada também como transportador de drogas e espessante na indústria de alimentos e cosméticos. Empregada como estabilizante *in situ*, as tentativas sintéticas basearam-se no excesso do tensoativo relativo à quantidade de ferro num processo relativamente simples, barato e de larga produção[52,53].

Usada de maneira sinérgica, também, a CMC atua como um ótimo agente complexante. Quando associado às nanopartículas, procuramos usar suas propriedades, assim como realizamos com o ácido húmico. E, da mesma maneira, a caracterização do material é relativamente difícil pela variedade de estruturas da CMC, em especial, pelo número de grupamentos carbonílicos por monômero. Por essa razão, estudos sistemáticos foram realizados para quatro diferentes tipos de CMC, como já foi mostrado em outra Tese[50] e a funcionalidade da partícula foi mostrada a partir da aplicação do mesmo. Não mostrarei aqui o que foi realizado, mas salientarei alguns pontos que justifique o uso do material para a formação dos nanocompósitos magneto-

[50] Silva, D. G. *Desenvolvimento, Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Hidrofílicas e Lipofílicas para Aplicação em Nanotecnologia do Petróleo*, Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química, 2014.
[51] Silva, D. G., Toma, S. H., de Melo, F. M., Carvalho, L. V. C., Magalhães, A., Sabadini, E., dos Santos, A. D., Araki, K., Toma, H. E.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, 397, 28-32.
[52] Ditsch, A., Laibinis, P. E., Wang, D. I. C., Hatton, T. A.; *Langmuir*, 2005, 21, 6006.
[53] Kim, D. K., Mikhavlova, M., Zhang, Y., Muhammed, M.; *Chem. Mater.* 2003, 15, 1617-1627.

fluorescentes. Primeiramente, a Figura 25 mostra uma das estruturas da carboximetilcelulose bem como seu uso na funcionalização dos múltiplos núcleos de óxido de ferro.

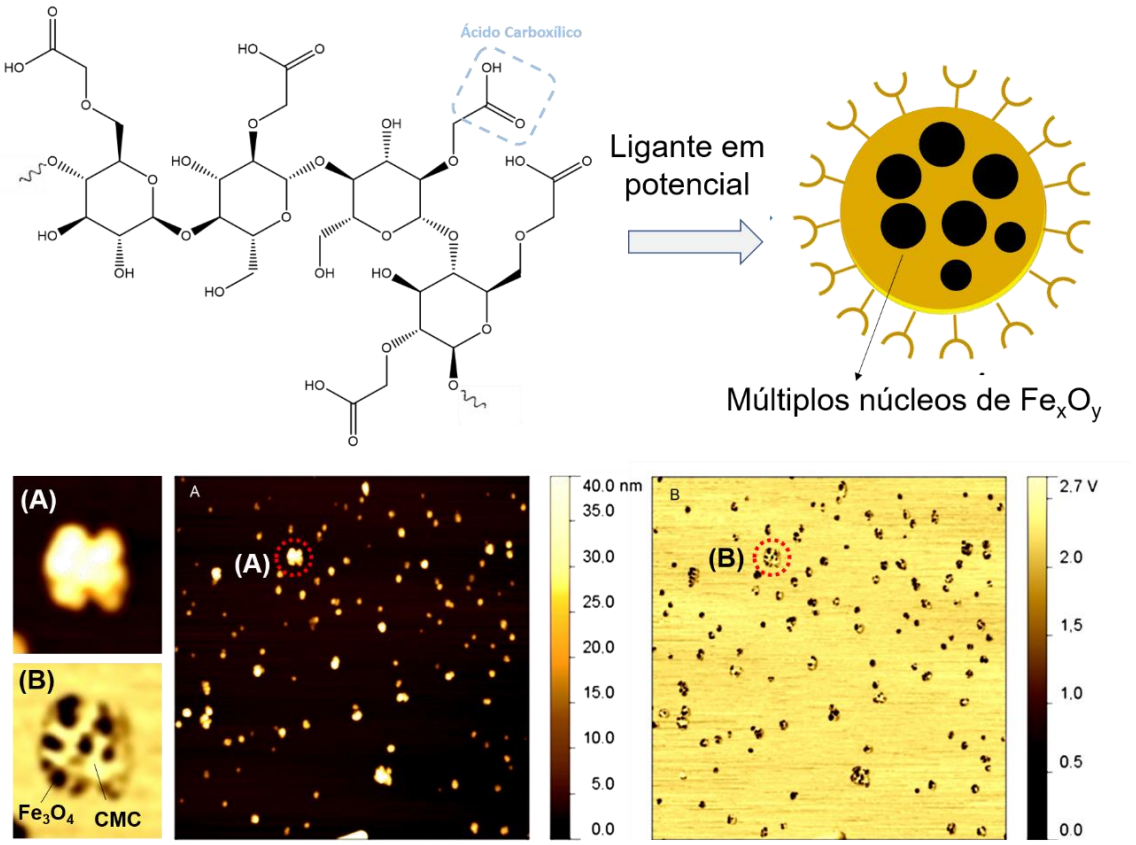


Figura 25. Representação esquemática da funcionalização das nanopartículas de óxido de ferro. Embaixo, temos imagens obtidas por microscopia de escaneamento por sonda, em *tapping*, no modo topográfico (A) e imagem de fase (B), respectivamente, evidenciando a formação de múltiplos núcleos de óxido de ferro recobertos com a CMC.

O sucesso da partícula como agente de contraste e na captura de íons de cálcio muito se deveu ao método sintético. Até o momento, foram mostradas três diferentes maneiras de se sintetizar nanopartículas de óxido de ferro. A primeira, na confecção da maghemita recoberta com citrato, em que a formação do óxido aconteceu antes da adição do ligante. A segunda, na síntese da nanopartícula de óxido de ferro funcionalizado com ácido húmico, em que o óxido é gerado na presença do ligante. E,

finalmente, a terceira, na fabricação da nanopartícula de óxido de ferro funcionalizada com carboximetilcelulose, em que a reação acontece em duas etapas. A primeira consiste na formação de um complexo CMC-Fe(II), em altas temperaturas para conversão gradual de Fe(II) a Fe(III) e favorecimento da formação do complexo CMC-Fe(III) e, sem seguida, na formação do óxido a partir do complexo supracitado, pela adição de base. Acredita-se que a formação do complexo esteja ligada a eficiência de nucleação, delimitando, assim, o espaço geométrico de formação do core magnético, assim como acontece nas reações por termodecomposição. De outra maneira, não foi possível gerar um material estável para as aplicações desejadas para o momento. Agora, entretanto, podemos nos questionar sobre a eficiência da formação de um possível conjugado de nanopartículas magneto-fluorescente a partir dessa partícula.

Assim como as partículas com ácido húmico, as partículas de CMC tem se mostrado possíveis plataformas para o ancoramento dos *quantum dots*. Entretanto, da mesma maneira que o ácido húmico, conforme realizamos a secagem do material, a CMC se reacomoda na superfície dos óxidos de ferro e favorece o coalescimento do nanocompósito, fazendo com que a fluorescência seja suprimida.

Em resumo, foram apresentados três nanopartículas desenvolvidas durante o final da iniciação científica e o doutorado. De maneira muito comportada e reprodutível, a nanopartícula de maghemita funcionalizada com citrato será usada nos ensaios para o ancoramento dos *quantum dots*, como prova de conceito e aplicadas em um problema real. As outras duas nanopartículas funcionalizadas com as macromoléculas citadas, ácido húmico e CMC, foram desenvolvidas e aplicadas em áreas diferentes e que vem sendo estudadas, também, para atuarem da mesma maneira que a nanopartícula de maghemita com citrato, mas que não serão mais mostradas na presente tese.

Um grande problema enfrentado durante o desenvolvimento desses nanomateriais, entretanto, além da síntese em si, residia na grande dificuldade em se

caracterizar suas propriedades magnéticas. Não precisamente em relação às características higroscópicas dos materiais, mas sim pela ausência de equipamentos disponíveis para tal.

De custo proibitivo, muitos equipamentos utilizados na caracterização magnética de materiais, sejam eles ferromagnéticos ou não, não são de fácil acesso, quando disponíveis em outros institutos dentro da universidade. Por mais que a grande maioria das caracterizações magnéticas presentes aqui na tese tenham sido realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, durante o doutorado, desenvolvemos um aparato de pesagem externa, usando equipamentos de baixo custo e fácil acesso, na medição de magnetização de saturação de amostras que respondam ao estímulo de um campo magnético externo e nos processos denominados magnetoforéticos como será discutido a seguir.

2.4 – Medidas de Magnetização por Pesagem Externa (MPE)

Uma maneira fácil e rápida na elucidação da susceptibilidade magnética de compostos inorgânicos foi desenvolvida no final do século XIX por Michael Faraday. Chamado também de método de Faraday, a balança de Faraday é um dispositivo utilizado para medir a força experimentada por uma substância num campo magnético homogêneo. No método de Faraday, o imã utilizado tem seus polos moldados em um contorno definido, como mostra a Figura 26, para gerar um gradiente de campo, em x, ($\delta H_0/\delta X$) igual a zero e um gradiente de campo, em z, ($\delta H_0/\delta Z$) constante (diferença de distância entre as linhas de campo é igual). Como o produto da força magnética gerada pelo imã e o gradiente de campo, em z, é constante, e essa força é diretamente proporcional ao campo aplicado, em função da massa *m* de amostra contida no porta amostra e de sua susceptibilidade frente a aplicação de um campo externo, podemos atribuir às forças magnéticas de uma amostra desconhecida uma relação direta com as forças magnéticas de um padrão de susceptibilidade conhecida. A partir da garantia do

gradiente de campo constante, o método de Faraday aproveita melhor as linhas de força atuantes sobre a amostra, sem a influência marcante do posicionamento da mesma, como ocorre no método de Gouy, a ser descrito logo a seguir[54].

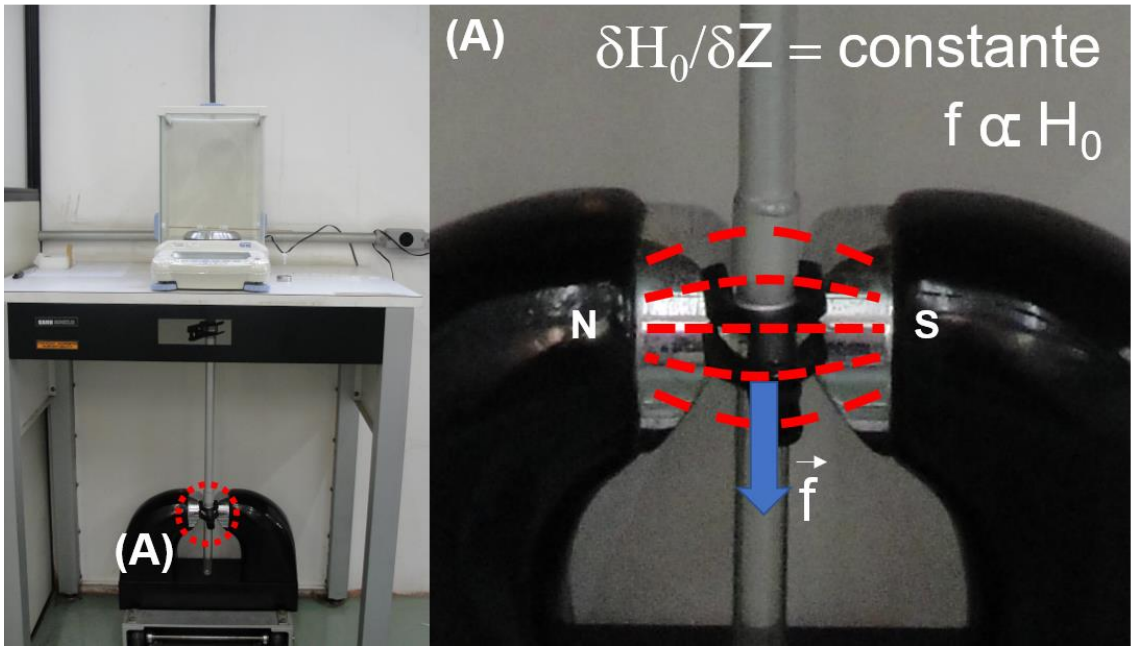


Figura 26. Balança de Faraday. Em destaque, a região em que a amostra é colocada, cujo gradiente de campo, em z, é constante e, a força magnética gerada, cuja função é diretamente proporcional ao campo aplicado, vezes o gradiente.

Dessa maneira, se chamarmos de f'_A a subtração entre a força exercida na amostra e a força exercida no porta amostra e f'_P a subtração entre a força exercida no padrão e a força exercida no porta amostra, temos a Equação 22.

$$\frac{Amostra}{Padrão}: \frac{f_A^{'} = cte..m_A\chi_A}{f_P^{'} = cte.m_P\chi_P} \Rightarrow \chi_A = \chi_B\left(\frac{m_P}{m_A}\right).\left(\frac{f_A^{1}}{f_P^{'}}\right) \qquad (22)$$

Admitindo que f'_A pode ser calculado pela diferença entre a variação de massa observada na balança e a contribuição magnética do suporte, temos a Equação 23.

$$\chi_A = \chi_B.\left(\frac{m_{PADRÃO}}{\Delta_{PADRÃO} - \delta}\right).\left(\frac{\Delta_{AMOSTRA} - \delta}{m_{AMOSTRA}}\right) \qquad (23)$$

[54] Morris, B. L., Wold, A.; *The Review of Scientific Instruments*, 1968, 39(12), 1937-1941.

onde $m_{PADRÃO}$ = massa do padrão utilizada, $m_{AMOSTRA}$ = massa da amostra utilizada, $\Delta_{PADRÃO}$ = diferença entre as pesagens do microtubo, com o padrão, na presença e na ausência de campo externo, $\Delta_{AMOSTRA}$ = diferença entre as pesagens do microtubo, com a amostra, na presença e na ausência de campo externo e δ = diferença entre as pesagens do microtubo, vazio, na presença e na ausência de campo.

Em contrapartida, outro método surge como alternativa frente a utilização de imãs com geometrias definidas. Esse método, também conhecido como balança de Gouy ou método de Gouy, permite o cálculo da susceptibilidade a partir de imãs convencionais. O grande problema ou dificuldade a ser enfrentada pelo experimentador que utiliza essa metodologia, é que o gradiente de campo não é mais constante e, portanto, o produto da força magnética pelo gradiente não é mais constante. Portanto, o campo magnético não será mais constante[55].

A metodologia utilizada para o presente trabalho é baseada na pesagem externa de Gouy, como apresentada na parte experimental da presente tese, Figura 5, uma vez que não era possível analisar a magnetização de nanopartículas pelo uso da balança de Faraday em decorrência da geração de torque lateral. Portanto, se garantirmos sempre um mesmo posicionamento da amostra, para a metodologia de Gouy, podemos supor que a Equação 23 também será válida, já que para uma mesma posição, um mesmo campo é aplicado. Importante destacar que, para a presente adaptação, é necessária a utilização de um imã que sature a amostra (campos acima de 1T) para, com isso, podermos substituir os valores de susceptibilidade da Equação 23 pelas respectivas magnetizações de saturação.

Escolha do padrão

Primeiramente, tivemos que escolher um padrão para a realização das medidas. Esse padrão deve apresentar certas características, caso desejemos guardá-lo por lon-

[55] Sauderson, A.; *Physics Education*, 1969, 3(5), 272-273.

gos períodos de tempo como, por exemplo, baixa susceptibilidade à oxidação e degradação e uma magnetização de saturação aproximadamente na mesma ordem da magnetização das amostras-problema. Para tanto, realizamos a síntese de uma nanopartícula, por termodecomposição, recoberta com ácido oleico (não cabe no presente momento o detalhamento da síntese. Em tempo oportuno, será) cuja magnetização de saturação era de 50,30 emu.g^{-1} e tamanho médio de 5,9 ± 1,4 nm. Esse padrão, entretanto, foi utilizado para todos resultados que mostrarmos na tese e, em seguida, descartado, em razão dos processos iniciais de degradação do cristal.

Escolha da massa e da altura

Uma vez tendo decidido pelo uso e fabricação do padrão supracitado, alguns outros parâmetros devem ser definidos antes de iniciarmos as análises propostas pela técnica. Esses parâmetros, preferencialmente, se resumem a dois. A escolha da massa que devemos utilizar durante as medidas e a delimitação da altura. Esses dois parâmetros são extremamente importantes para a reprodutibilidade da medida. Precisamos achar uma posição para a amostra em que o aparato utilizado não sofra qualquer momento de força suficientemente forte que o retire da posição inicial. Se usarmos uma massa muito grande, a força magnética gerada será muito forte, favorecendo o deslocamento do aparato. Se colocarmos o imã muito perto do microtubo utilizado para a deposição da amostra, a força magnética gerada também será muito forte, uma vez que, para um gradiente de campo que não seja constante, o campo local varia com o distanciamento do imã.

Esse último é outra razão pela qual devemos manter a amostra em uma altura fixa, já que assim, é possível utilizarmos a fórmula da Equação 23, uma vez que o campo aplicado será constante, para aquela distância fixa entre o microtubo e o imã. A Figura 27 mostra um compilado de informações referentes às análises para definição da massa utilizada e da altura que deverá ser fixa para comparação entre duas medidas distintas.

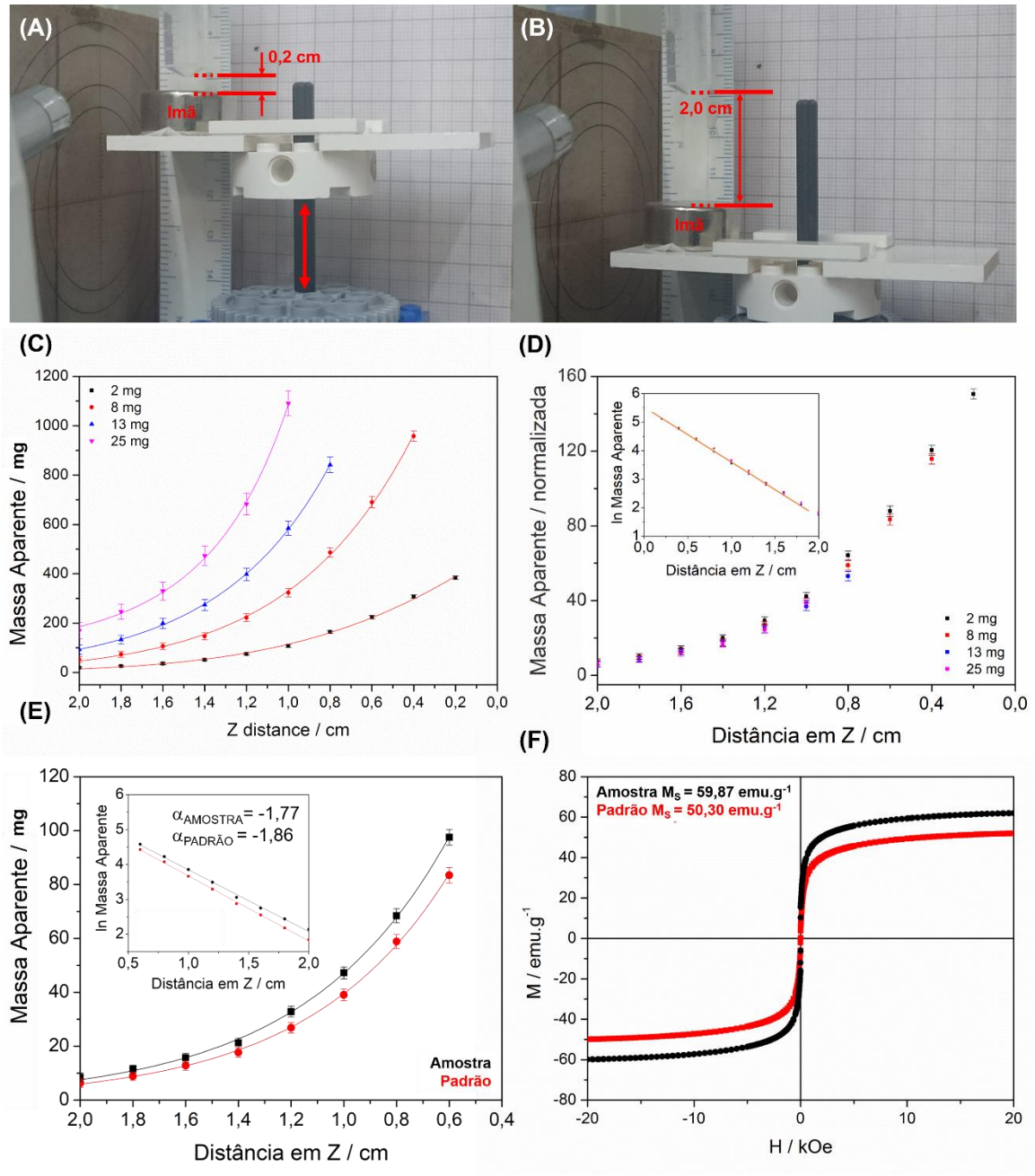


Figura 27. (A) e (B) Fotos de parte do aparato responsável pelo deslocamento vertical do imã. São destacados os dois extremos trabalhados. (C) Caracterização de como varia a massa aparente (a diferença entre o valor antes e depois da aplicação de campo) em função da distância entre o microtubo e o imã. (D) Normalização dos dados obtidos em (C). (E) Comparação de resposta magnética de uma amostra usada como modelo e o padrão. (F) Curvas de magnetização (M) por Campo aplicado (H) obtido em um magnetômetro de amostra vibrante.

Essas caracterizações nos permitem concluir algumas coisas. Primeiramente, o nosso aparato é limitado fisicamente pelos extremos de distância. Não conseguimos trabalhar com distâncias menores que 0,2 cm e maiores que 2,0 cm. Em segundo lugar, fica claro que, conforme diminuímos a distância entre o imã e o microtubo, a massa aparente aumenta em ritmos diferentes, de acordo com a massa de amostra utilizada. Entretanto, a partir da normalização das massas aparentes pela massa de amostra utilizada, as curvas de resposta magnética praticamente coincidem assim como a linearização dessas curvas. Isso nos faz concluir que independente da posição e da massa utilizada, a resposta normalizada será a mesmo. Portanto, a princípio, poderíamos escolher qualquer massa e qualquer altura.

Todavia, precisamos trabalhar em um ponto, como já discutido, em que o aparato não sinta nenhum momento de força que o retire de sua posição inicial e o sinal seja relativamente grande para que os sinais de massa aparente não caiam em regiões próximas ao erro da balança analítica utilizada. Escolhemos, portanto, uma massa de 8 mg para o início das caracterizações.

Utilizando essa massa, realizamos a primeira avaliação da resposta magnética em função do padrão sintetizado previamente, alterando-se a altura entre o microtubo e o imã. Como podemos ver, a linearização da curva da amostra apresenta um coeficiente linear ligeiramente maior que a linearização da curva do padrão. Quando avaliamos o real valor da magnetização de saturação, pelo uso de um magnetômetro de amostra vibrante convencional, percebemos que o valor também é ligeiramente maior. Com isso, podemos validar o método da balança como sendo uma ferramenta de análise por comparação, sempre em função de um padrão com valor de magnetização de saturação conhecido. Entretanto, para que possamos calcular o valor e não apenas trabalharmos com uma avaliação qualitativa pela curva obtida em (E) na Figura 27, vamos manter a altura fixa para que possamos utilizar a Equação 23.

A escolha da altura se deu, empiricamente, para uma região em que a variação de massa antes e após a aplicação do campo externo fosse suficientemente alta, mas que não afetasse o posicionamento do aparato. Portanto, todas as medidas de magnetização de saturação serão realizadas a uma distância de 0,6 cm.

Metodologia de medida

Para que pudéssemos garantir o mesmo posicionamento do microtubo e, assim, garantir que o campo local seja sempre constante, de uma medida para outra, usamos uma fonte de luz para ajuste de posicionamento, pela formação de imagem em um anteparo fixo. A Figura 28 representa pictoricamente como esse ajuste era feito transversalmente e longitudinalmente.

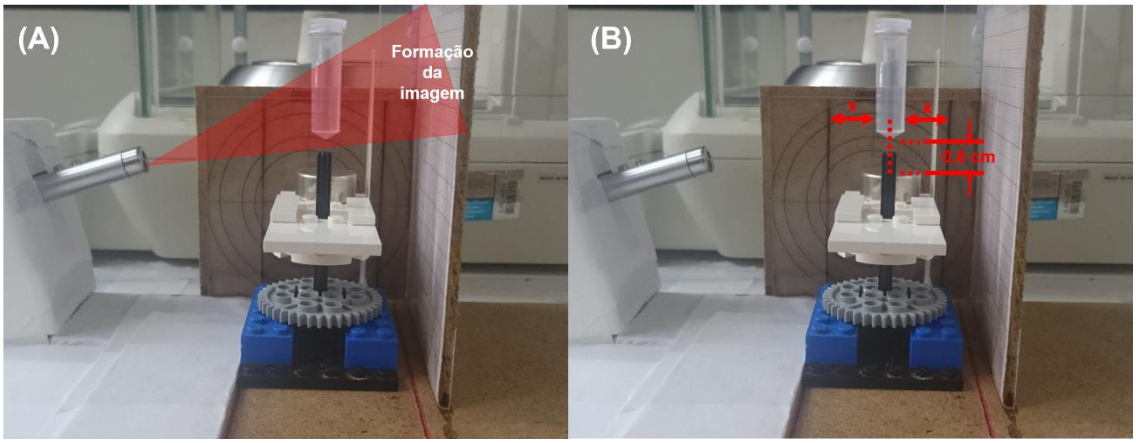


Figura 28. (A) Representação esquemática de como acontece a formação da imagem para calibração transversal do posicionamento. (B) Calibração longitudinal a partir do posicionamento do anteparo em região medial às delimitações do anteparo.

Primeiramente realizamos o posicionamento do anteparo como mostrado anteriormente e zeramos a balança. Em seguida, deslocamos o imã para a conferência do valor dado pela balança durante a aplicação de campo. Dependendo da natureza do microtubo, esse valor oscila. Entretanto, como a ordem de grandeza desse valor é sempre muito pequena (~10^{-5} g), iremos desprezar o valor de δ.

Em seguida, retiramos o microtubo do suporte e inserimos 8 mg do padrão. Zeramos a balança e realizamos a conferência do valor dado pela balança após a aplicação do campo. Esse valor representa o $\Delta_{PADRÃO}$. Fazemos o mesmo procedimento para a amostra-problema e obtemos o $\Delta_{AMOSTRA}$. Como a região é a mesma, estamos comparando medidas para um mesmo campo magnético aplicado. Dessa maneira, iremos substituir, na Equação 23, os valores de susceptibilidade magnética pela magnetização de saturação da amostra. Esse valor quase satura a amostra e é suficiente para obtermos um valor comparativo ao padrão.

Para validarmos o método, agora medindo o valor de magnetização de saturação para uma dada atura e não mais realizando a confecção da curva como obtivemos na Figura 27(E), para vários posicionamentos, usamos cinco amostras-problema e comparamos o valor calculado pela Equação 23 e o valor obtido pela análise em um magnetômetro de amostra vibrante convencional, como mostra a Tabela 2 (valores dados em $emu.g^{-1}$).

Tabela 2. Valores de magnetização de saturação obtidos pelas duas metodologias.

	M_s (pelo VSM)	**M_s (pela nova metodologia)**
Amostra 01	**7,57**	**7,99 ± 1,38**
Amostra 02	**6,65**	**6,10 ± 0,71**
Amostra 03	**4,53**	**4,87 ± 0,82**
Amostra 04	**61,9**	**65,2 ± 7,42**
Amostra 05	**61,2**	**58,9 ± 5,85**

Uma vez validado o método, a técnica se mostrou uma ferramenta muito poderosa para avaliações rápidas que puderam ser realizadas logo após a síntese ou quando necessário. Dessa maneira, estamos agora introduzindo a técnica na graduação e, futuramente, pretendemos desenvolver um kit para a educação básica uma vez que essa temática é tratada de uma maneira extremamente rasa dentro dos colégios.

2.4.1 – Magnetoforese

Não daremos foco ao tema mas, de maneira geral, o fenômeno comumente denominado magnetoforese diz respeito à movimentação de partículas, imersas em algum tipo de solvente, por ação de uma força magnética.

Como dito anteriormente, as nanopartículas apresentam diferentes camadas elétricas com as mais diferentes origens. Apesar delas serem responsáveis pela estabilização elétrica do material, a ação do campo gravitacional ou de algum gradiente de campo pode gerar variações na concentração de partículas, quando dispersas em algum tipo de solvente. Do ponto de vista do deslocamento dessas nanopartículas no solvente carreador, é provável que a ação desses campos possa produzir uma estratificação dependente das características da partícula e do solvente.

O grande problema de se estudar esse tema é que poucos trabalhos tentam desenvolver aparatos experimentais[56-60], de baixo custo, que justifiquem a modelagem teórica desenvolvida[61-63] para tentar explicar o comportamento das partículas quando dispersas em algum solvente, na presença de um campo magnético externo. Entretanto, o método por pesagem externa pode ser de grande utilidade para análises magnetoforéticas rápidas e de baixo custo. Dessa maneira, ensaios magnetoforéticos também começaram a ser realizados por meio da metodologia de pesagem externa. Entretanto, aliado a isso, procuramos utilizar a técnica para tentar monitorar, em tempo real, a captura de Disprósio (Dy) e se isso influenciava na resposta magnetoforética do

[56] Schaller, V., Kräling, U., Rusu, C., Petersson, K., Wipenmyr, J., Krozer, A., Wahnström, G., Velasco, A. S., Enoksson, P., Johansson, C.; *Journal of Applied Physics*, 2008, 104, ID 093918-1.
[57] Lim, J., Lanni, C., Evarts, E. R., Frederick, L., Tilton, R. D., Majetich, S. A.; *ACS Nano*, 2011, 5(1), 217-226.
[58] Benelmekki, M., Martinez, L. M., Andreu, J. S., Camacho, J., Faraudo, J.; *Soft Matter*, 2012, 8, 6039-6047.
[59] Leong, S. S., Ahmad, Z., Lim, J.; *Soft Matter*, 2015, 11, 6968-6980.
[60] Faraudo, J., Andreu, J. S., Camacho, J.; *Soft Matter*, 2013, 9, 6654-6664.
[61] Friedman, G., Yellen, B., *Colloid & Interface Science*, 2005, 10, 158-166
[62] Andreu, J. S., Barbero, P., Camacho, J., Faraudo, J.; *Journal of Nanomaterials*, 2012, ID 678581.
[63] Andreu, J. S., Camacho, J., Faraudo, J., Benelmekki, M., Rebollo, C., Matinez, L. M.; *Physical Review E*, 2011, 84, ID 021402.

coloide. Antes, entretanto, vamos definir alguns parâmetros e condições experimentais.

Com base em uma aproximação teórica simples, podemos dizer que o deslocamento magnetoforético ou a força magnética atrativa de nanopartículas isoladas de raio *R* e momento magnético, *m*, como função do campo magnético aplicado, *H*, pode ser expressa pela Equação 24

$$F_{mag} = m(H)\mu_0\left[\frac{\partial H}{\partial z}\right] \quad (24)$$

onde μ_0 é a constante magnética e vale 1 para o sistema cgs de medida.

Importante salientar o fato de que as condições de análise foram realizadas em regime magnetoforético de baixo gradiente, em decorrência da natureza do imã e que, por isso, podemos admitir que o momento magnético, *m,* é o resultado do produto da susceptibilidade magnética, χ, pelo campo aplicado, H. Por isso, a equação (24) pode ser substituída pela Equação (25).

$$F_{mag} = \chi\mu_0 H\left[\frac{\delta H}{\partial z}\right] \quad (25)$$

Sabendo que a força viscosa de arraste do solvente é dada por

$$F_{vis} = 6\pi\eta R\nu$$

onde η representa a viscosidade do solvente e ν, a velocidade. O balanço de tais forças nos permite dizer que a velocidade magnetoforéticas pode ser dada pela Equação (26).

$$\nu = \frac{1}{6\pi\eta R}\chi\mu_0 H\left[\frac{\delta H}{\partial r}\right] \quad (26)$$

Sob essas condições, a migração dessas nanopartículas isoladas deve ser diretamente proporcional ao campo magnético aplicado e ao gradiente de campo

existente. Dessa maneira, a Figura 29 mostra os resultados magnetoforéticos obtidos, antes de qualquer interação com os íons de Dy(III).

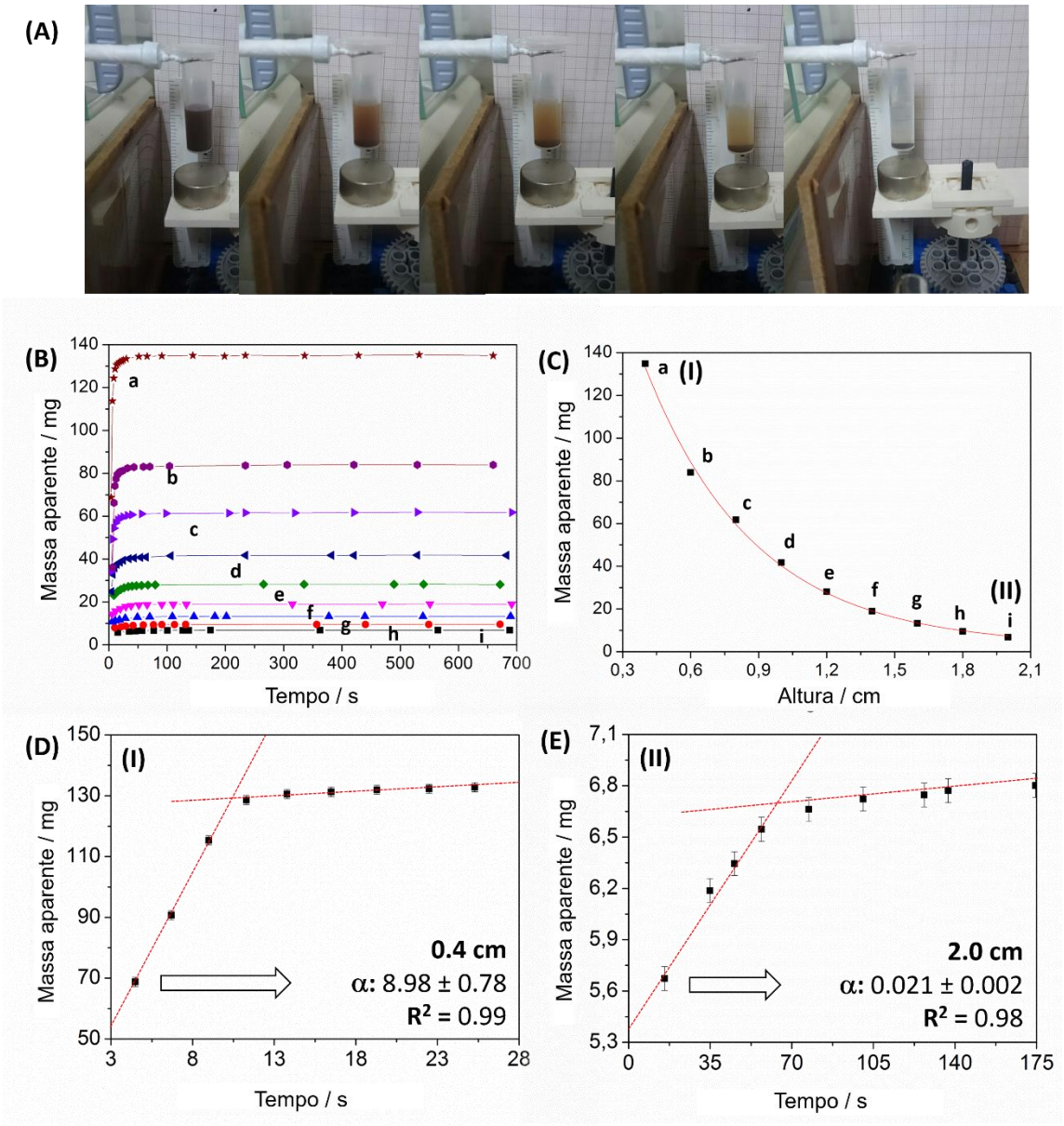


Figura 29. (A) *Time-lapse* do processo magnetoforético. (B) Como a massa aparente varia com o decorrer do tempo, para várias alturas. (C) Qual a massa aparente final para determinada altura. (D) e (E) *Zoom* na região inicial da sedimentação para alturas de 2,0 cm e 0,4 cm.

Como podemos ver na Figura 29(A), o processo de sedimentação magnética é fácil de ser observado, em tempo real. Mudando-se a distância entre o imã e o

microtubo, a cinética de sedimentação e a massa aparente são fortemente afetados como visto na Figura 29(B) e 29(C). Como prediz a Equação (26), conforme diminuímos o campo aplicado (ou alteramos a distância do microtudo e no imã), a velocidade de sedimentação cai, representado pelo coeficiente angular das curvas, como mostrado na Figura 29(D) e 29(F).

Dessa maneira, os ensaios magnetoforéticos de captura de Dy foram realizados em três etapas, a partir de uma nanopartícula recoberta com DTPA (ácido dietilenotriaminopentecético), a qual não será descrita na presente tese por ser o escopo da tese da Sabrina da Nobrega Almeida, como ilustrado na Figura 30.

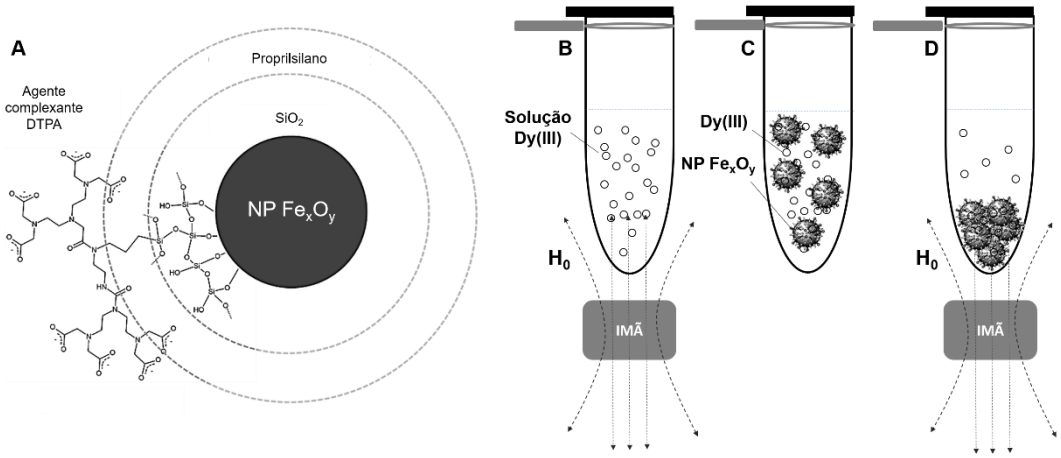


Figura 30. (A) Representação pictórica da nanopartícula de óxido de ferro recoberta com DTPA. (B) Esquema da primeira medida realizada para a análise magnetoforética. Conferência da massa aparente de solução de Dy(III). (C) Esquema do sistema magnetoforéticos após a adição das nanopartículas. (D) Com a ação do campo externo, essas partículas capturam o Dy(III) em solução e sedimentam no fundo do microtubo.

Primeiramente, 1 mL de solução Dy(III), 0,1 mol.L^{-1}, foi transferida para um microtubo, como mostra a Figura 30(B) e, na presença de campo, realizamos a conferência da massa aparente mostrada pela balança. Então, 8 mg das nanopartículas representadas esquematicamente na Figura 30(A) foram adicionadas ao microtubo. Esse microtubo, em seguida, foi agitado por determinado tempo, como discutiremos a

seguir, e o campo gerado pelo imã foi aplicado novamente ao sistema, como mostra a Figura 30(D) para deposição e acompanhamento do processo de sedimentação magnetoforéticas.

Não cabe aqui mostrar o comportamento adsortivo da partícula muito menos suas características estruturais e químicas. Entretanto, é importante destacar que a capacidade complexante da partícula em questão assume uma condição ótima em pH 6. Por esse motivo, as soluções usadas foram tamponadas com ácido etanosulfônico (MES). Nesse pH, a grande maioria dos grupamentos carboxílicos estarão desprotonados.

A Figura 31 mostra as curvas de sedimentação magnetoforética quando comparamos o processo de sedimentação para nanopartículas em solução tampão, sem íons de Dy(III) (a) com o processo de sedimentação para nanopartículas em solução tampão, na presença de íons Dy(III) (b) e um modelo que justifique o comportamento observado[64].

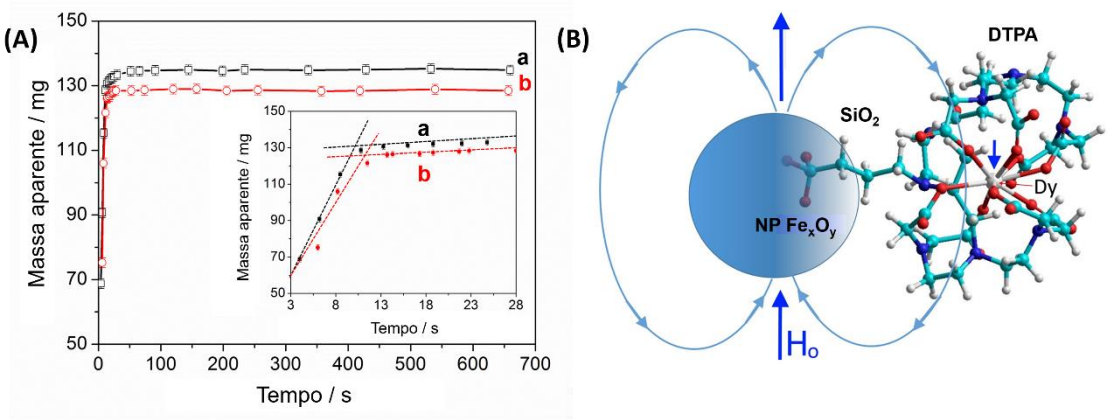


Figura 31. (A) Curvas de sedimentação magnetoforética para a nanopartícula na presença de íons Dy(III) (curva b) e na ausência de íons Dy(III) (curva a). (B) Representação esquemática do tipo de interação magnética entre o núcleo de óxido de ferro e o íons Dy(III) quando complexado pelo DTPA.

[64] de Melo, F. M., Almeida, S. N., dos Santos A. D., Toma, H. E.; *NanoWorld J*. 2017, 3(2), 38-43.

Como podemos ver, as respostas magnetoforéticas foram diferentes quando colocamos a nanopartícula de óxido de ferro recoberta com DTPA na presença de Dy(III) (curva b) e na ausência de Dy(III) (curva a). Essa queda sistêmica pode ser justificada pelo acoplamento dipolar, antiferromagnético, entre o núcleo de óxido de ferro e os íons de Dy(III) como podemos ver na Figura 31(B). A velocidade magnetoforética também foi reduzida de 8,98 para 8,52 (como é possível ver pelos coeficientes angulares do detalhe na Figura 31(A)). Isso é consistente com o decaimento da magnetização resultante da partícula e do aumento do raio hidrodinâmico da mesma. Interessante destacar que foi possível realizar a constatação do processo de captura do Dy(III) a partir de um mapeamento elementar na superfície da partícula como podemos ver na Figura 32.

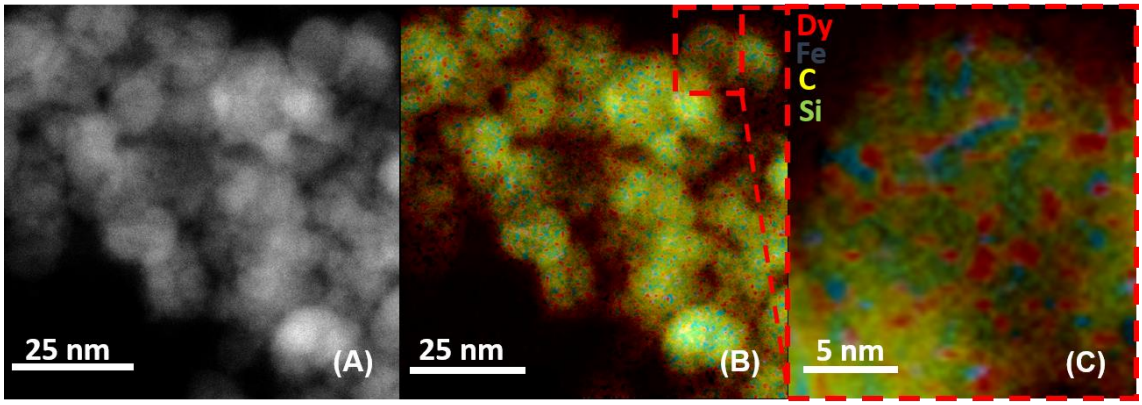


Figura 32. (A) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura de aglomerados de nanopartículas após a interação com ions Dy(III). (B) Mapa elementar obtido por energia dispersiva. (C) *Zoom* da região destacada evidenciando a presença de Dy, Fe, C e Si.

Importante notar que algumas regiões da nanopartícula não estão recobertas com Si, uma vez que é possível visualizar regiões em azul na partícula e que a presença do Dy(III) só acontece nas regiões em que foi possível mapear a presença de carbono, amarelo, evidenciando, portanto, que a camada orgânica é essencialmente importante na captura do mesmo.

3 – Conclusões Parciais

O primeiro capítulo da presente tese buscou esclarecer questões relativas às propriedades, desenvolvimento e caracterização de três nanopartículas de óxido de ferro. Dentre elas, destaca-se a nanopartícula de maghemita recoberta com citrato que será utilizada no ancoramento dos semicondutores nanocristalinos do tipo II-VI, como veremos em tempo oportuno. Por essa razão, dedicamos algum tempo no processo de oxidação assistida para que pudéssemos reduzir sua absortividade e aumentar o número de sítios de complexação disponíveis à ocupação do ligante, sem que suas propriedades magnéticas fossem significativamente influenciadas.

Também foram mostradas duas outras nanopartículas funcionalizadas com macromoléculas de origem natural desenvolvidas durante o doutorado que também servirão, futuramente, como alternativas ao ancoramento dos *quantum dots*. Uma delas, a nanopartícula de óxido de ferro recoberta com ácido húmico, apresenta-se como um material de fácil fabricação e potencial funcionalidade, tanto na pesquisa quanto no ensino. Por último, a nanopartícula de óxido de ferro recoberta com carboximetilcelulose, já utilizada em outra tese, também aparece como uma alternativa à produção de nanopartículas magneto-fluorescentes. Nesse caso, nos atemos apenas ao desenvolvimento da partícula sem apresentarmos os resultados da aplicação pelo motivo supracitado. Entretanto, foi importante destacar que a metodologia de síntese para esses três tipos de materiais foi distinta e inédita na literatura, sempre privilegiando aspectos de química de coordenação como ferramenta sintética.

Também mostramos o desenvolvimento, validação e utilização de uma metodologia de pesagem externa adaptada a nanomateriais com grande resposta magnética que foi de extrema importância no estudo magnetoforético de suspensões aquosas na presença de íons Dy(III) que preferencialmente acoplam antiferromagneticamente com o núcleo de óxido de ferro.

CAPÍTULO 2

SEMICONDUTORES NANOCRISTALINOS DO TIPO II-VI

1 – Introdução

1. 1 – Semicondutores

Os semicondutores são a base da eletrônica moderna. Os diodos, as células fotovoltaicas e os detectores são dispositivos construídos a partir de materiais semicondutores e podem ser empregados como elementos isolados de um circuito ou compondo os denominados circuitos integrados. Esses materiais apresentam-se como compostos binários do tipo II-VI (ZnSe, CdTe, HgTe, ZnO) ou III-V (GaAs, AlAs, GaN, GaP, InP). Tais semicondutores são caracterizados por uma banda de valência (BV) cheia e uma banda de condução (BC) vazia, separadas por um *gap* de energia relativamente pequeno, E_g <3 eV. Esses compostos binários são, geralmente, semicondutores de gap direto, cujo mínimo da banda de condução está na mesma coordenada espacial do máximo da banda de valência.

A grande vantagem de trabalharmos com semicondutores de gap direto decorre do pequeno valor de energia entre as bandas de condução e valência. Na temperatura

ambiente, a população de elétrons na banda de condução é apreciável. Isso resulta numa condutividade intermediária entre a dos isolantes e dos metais. Já, os semicondutores de gap indireto apresentam um menor número de elétrons na banda de condução, à temperatura ambiente. Desse modo, sua condutividade passa a ser menor, de maneira geral, do que as de gap direto.

A Figura 33 mostra uma representação esquemática do posicionamento dos mínimos da banda de condução frente aos máximos da banda de valência, a partir da denominada rede recíproca.

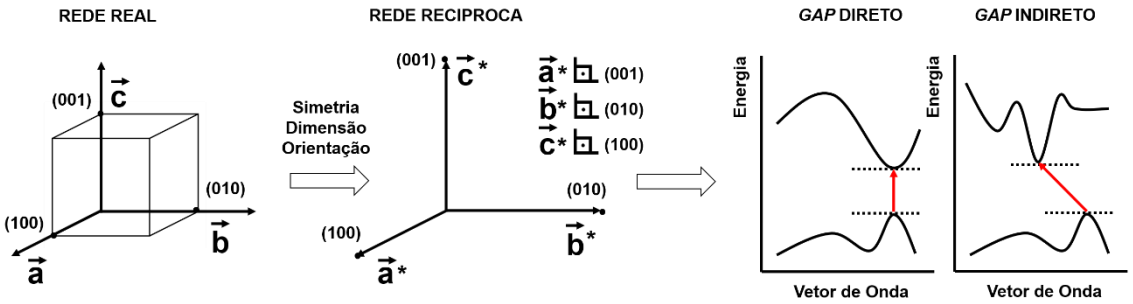


Figura 33. Representação esquemática dos tipos de transição de *gap* direto e *gap* indireto bem como a relação entre espaço real e espaço recíproco.

De maneira geral, a rede recíproca é uma ferramenta básica de estudo de um cristal. É apenas uma representação vetorial de um espaço real. Para um dado cristal, cujas coordenadas espaciais são indicadas por vetores *a*, *b* e *c*, podemos representar cada família de planos (h,k,l) como sendo um ponto da extremidade final de um vetor a^*, b^* e c^* perpendicular às famílias de planos.

Cada ponto do espaço recíproco não representa apenas um ponto geométrico, mas sim, uma região espacial discreta ou, mais precisamente, um vetor de onda. Se, os máximos e mínimos das bandas de valência e condução, respectivamente, estão localizados nessa mesma região espacial discreta, dizemos que essa transição é de gap direto, quando da excitação da amostra. Já, se o posicionamento dessas bandas não está localizado na mesma região espacial discreta, dizemos que essa transição é de gap indireto.

Em se tratando dos semicondutores de gap direto, foco da presente tese, quando presentes na banda de valência, os elétrons de um material cristalino encontram-se sob efeito atrativo dos núcleos (ou também chamados de buracos) ao seu redor, tendo pouca mobilidade de translação na rede cristalina. Em um material cristalino ideal, estas bandas são separadas entre si por uma região onde nenhum elétron de valência do material pode transitar. Esta região proibida refere-se ao valor mínimo de energia que se deve fornecer para que um elétron situado na banda de valência seja promovido para a banda de condução.

Em um semicondutor inorgânico, esses elétrons da banda de condução e os buracos da banda de valência estão livres para se mover ao longo do cristal e seu movimento pode ser descrito de forma satisfatória por uma combinação linear de ondas planas, cujo comprimento de onda é geralmente da ordem de nanômetros. Isto significa que, sempre que o tamanho de um semicondutor se torna comparável a estes comprimentos de onda, um portador livre confinado nesta estrutura vai se comportar como uma partícula em uma caixa de potencial[65].

1. 1. 1 – Pontos Quânticos – Quantum Dots (QDs)

Os pontos quânticos ou, do inglês, *Quantum Dots* (QD), são semicondutores nanocristalinos sintéticos que vêm sendo intensivamente estudados nas últimas duas décadas, particularmente os compostos II-VI de CdSe, CdS e CdTe, devido suas características óptico-eletrônicas excepcionais e relacionadas ao fenômeno de confinamento quântico, quanto sob o ponto de vista do poder de aplicação prática desse tipo de semicondutor influenciando diretamente a sociedade como um todo

De maneira geral, sob irradiação, os elétrons (e^-) nos QDs são excitados para a banda de condução gerando o que denominamos de éxciton (quasipartícula ou excita ção elementar) formada por um elétron e um “buraco” (h^+) que interagem fracamente

[65] Murray, C. B., Kagan, C. R., Bawendi, M. G.; *Annual Review of Materials Science*. 2000, 30, 545-610.

por forças coulombicas formando um estado ligado. A recombinação do par elétron-buraco gera o que denominamos, do inglês, *band edge emission*, que nada mais é do que a movimentação de um elétron do nível excitado de menor energia da banda de condução para o nível mais excitado da banda de valência. Para pequenos QDs, que possuem um grande razão superfície-volume, é possível que os buracos sejam trapeadas em uma região entre as bandas de condução e valência. Emissões desse tipo são intensas, muito largas e significantemente deslocadas para o vermelho em relação aos picos de absorção das partículas. A Figura 34 ilustra esquematicamente o que se entende por éxciton[66].

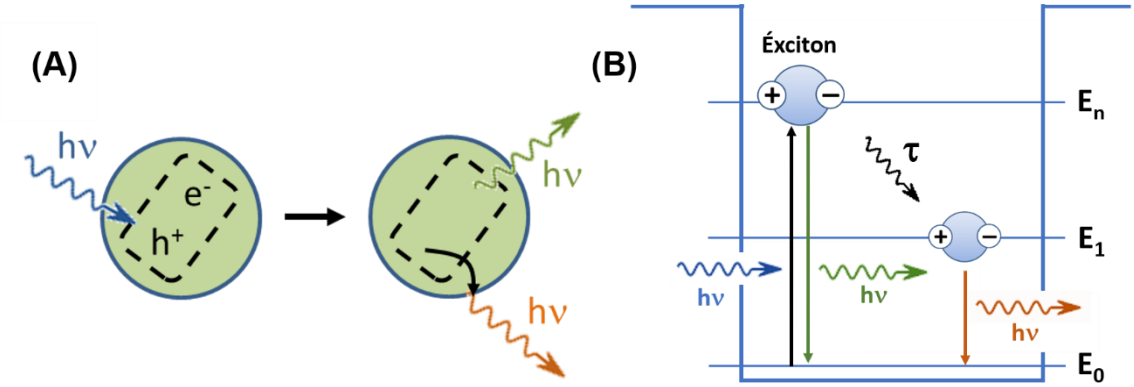


Figura 34 (A) Representação esquemática da formação do éxciton após sensibilização seguido da band edge emission (verde) e/ou seguido da emissão trapeada (laranja). A seta preta representa as relaxações não-radiativas. (B) Diagrama de níveis de energia para as transições em (A) (modificado[66]).

1. 1. 1. 1 – Confinamento quântico em semicondutores nanocristalinos

A dependência de tamanho e o surgimento de estados eletrônicos discretos a partir de níveis contínuos de energia nas bandas de condução e valência de um semicondutor nanométrico, resulta o denominado confinamento quântico. Por exemplo,

[66] Landry, M. L., Morrel, T. E., Karagounis, T. K., Hsia, C. H., Wang, C. Y.; *Journal of Chemical Education*, 2014, 91, 274-279

em um semicondutor do tipo II-VI, o par elétron-buraco se comporta como uma espécie independente, apresentando um conjunto de níveis de energia distintos do semicondutor que podem ser descritos como uma interação tipo átomo de hidrogênio, possuindo o primeiro nível excitado um pouco abaixo da banda de condução do semicondutor (<0,1 eV). Assim como o átomo de hidrogênio, o éxciton ligado possui um raio associado denominado raio de Bohr do éxciton como mostra a Equação 27.

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty \mathrm{h}}{m_0 e^2}\left(\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_h^*}\right) \quad (27)$$

onde ε_0 é a constante dielétrica no vácuo; ε_∞, a constante dielétrica do meio; m_e e m_h as massas efetivas do elétron e do buraco no semicondutor e m_0 massa do elétron em repouso. Entretanto, como o tempo de vida do éxciton é da ordem de nanosegundos, o processo de decaimento energético é favorecido (denominado recombinação excitônica). Essa energia, por sua vez, pode ser emitida como forma não radiativa pela geração de fônons e/ou através da emissão de fótons com energia menor do que os fótons de excitação[67].

Em 1982, o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional foi apresentado[68]. A evidencia mais óbvia do confinamento quântico em um semicondutor nanocristalino é o deslocamento na absorção óptica e no espectro de emissão conforme o tamanho do cristal varia. Um evento de absorção promove um elétron da banda de valência para a banda de condução deixando um buraco na banda de valência. O surgimento do éxciton em estado ligado é um dos principais exemplos do modelo da partícula na caixa.

Dessa maneira, para estudarmos o comportamento do par elétron-buraco, primeiramente, algumas condições de contorno devem ser estabelecidas.

---

[67] Chaves, C. R.; *Sìntese, SIlanização e Caracterização de Pontos Quânticos de CdTe/CdS e CdS/Cd(OH)$_2$ para aplicações em sistemas biológicos*, Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza, 2011.

[68] Efros, A. L., Efros, A. L; *Phys. Semicond.* 1982, 16, 772.

1) O nanocristal é esférico com raio R;
2) O interior do nanocristal é uniforme. Não há cargas pontuais e todos espaços são ocupados pelos pares elétrons-buracos;
3) A energia potencial fora do cristal é infinita, ou seja, o elétron e o buraco são sempre encontrados dentro do nanocristal, como se a superfície do nanocristal fosse definida como sendo a parede da caixa.

Usando como exemplo algum nanocrsital do tipo II-VI, nós primeiro vamos explorar o comportamento de uma única partícula carregada dentro do nanocristal. O hamiltoniano para um ponto livre carregado no nanocristal é dado pela Equação 28.

$$\mathrm{H} = \frac{h^2}{8\pi^2 m_c}\nabla_c^2 + \hat{\nabla}; \quad \hat{\nabla} = 0, r \le R \quad ou \quad \hat{\nabla} = \infty, r \ge R \tag{28}$$

onde m_c é a massa efetiva do ponto com carga e r é a distância a partir do centro do nanocristal. A solução para a equação de Schrödinger nesse caso é muito parecida com a solução da partícula na caixa, modificado para o caso de uma esfera como mostram as Equações 29 e 30

$$\psi_n(r) = \frac{1}{r\sqrt{2\pi R}}\, sen\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \tag{29}$$

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8 m_c R^2}; \quad n = 1,2,3,... \tag{30}$$

Qualitativamente, a Equação 29 ilustra o comportamento da partícula na caixa do nanocristal. Conforme o tamanho do nanocristal aumenta, a energia de absorção diminui. Na realidade, a criação de um éxciton no nanocristal envolve duas cargas (o elétron e o buraco). Não obstante, como veremos a seguir, a energia predominante para esse caso também seguirá um comportamento da partícula na caixa.

Para esse caso, o hamiltoniano será descrito pela Equação 31.

$$\mathrm{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla_e^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m_h}\nabla_h^2 + \hat{\nabla}(\bar{S}_e, \bar{S}_h) \quad (31)$$

onde $\bar{S}_e$ e $\bar{S}_h$ representam a posição do elétron e do buraco, respectivamente, dentro do nanocristal, m_e é a massa efetiva do elétron para o determinado cristal, por exemplo, para o CdSe, $m_e = 0{,}13m_0$ e m_h é a massa efetiva do buraco para o determinado cristal, por exemplo, para o CdSe, $m_d = 0{,}45m_0$[69].

Na Equação 31, a energia potencial $\hat{\nabla}(\bar{S}_e, \bar{S}_h)$ consiste de duas partes e ainda é considerada muito grande para r >R. Para r<R, a primeira parte é atribuída a atração entre o elétron carregado negativamente e o buraco carregado positivamente como mostra a Equação 32

$$\hat{\nabla}_{coul}(\bar{S}_e, \bar{S}_h) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_{II-VI}\varepsilon_0\left|\bar{S}_e - \bar{S}_h\right|} \quad (32)$$

onde ε_{II-VI} é a constante dielétrica do bulk do semicondutor do tipo II-VI (para o CdSe é 10,6)[69] e ε_0 a constante dielétrica do vácuo. O segundo componente da energia potencial é a energia de polarização. Essencialmente, o ponto carregado dentro do nanocristal polariza o cristal. Essa polarização afeta a energia da segunda carga. O termo de polarização é dado pela Equação 33.

$$\hat{V}_{pol}(\bar{S}_e, \bar{S}_h) = \frac{e^2}{2}\sum_{k=1}^{\infty}\alpha_k \frac{S_e^{2k} + S_h^{2k}}{R^{2k+1}} \quad (33)$$

onde

$$a_k = \frac{(\varepsilon - 1)(k+1)}{4\pi\varepsilon_{II-VI}\varepsilon_0(\varepsilon k + k + 1)}; \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon_{II-VI}}{\varepsilon_{meio}}$$

e ε_{meio} é a constante dielétrica do meio ao redor do nanocristal.

[69] Efros, A. L., Rosen, M., Kuno, M., Nirmal, M., Norris, D. J., Bawendi, M.; *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* 1996, 54(7), 4843-4856

Combinando as equações de 30 a 33, o hamiltoniano total para o par elétron-buraco no nanocristal será dado pela Equação 34.

$$\mathrm{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla_e^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m_h}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_{II-VI}\varepsilon_0\left|\bar{S}_e - \bar{S}_h\right|} + \frac{e^2}{2}\sum_{k=1}^{\infty}\alpha_k \frac{S_e^{2k} + S_h^{2k}}{R^{2k+1}} \tag{34}$$

A partir dessa equação, fica claro que para R tendendo ao infinito, o termo da polarização tenderá a zero e, então, o hamiltoniano dado pela Equação 34 se torna o hamiltoniano do hidrogênio do sólido estendido. Para elucidar a menor energia do par elétron-buraco, é necessário, primeiramente, determinar a função de onda $\Phi\left(\bar{S}_e, \bar{S}_h\right)$ para o sistema. Essa função de onda deve ser alguma função do tipo da Equação 28 Como aproximação de primeira ordem, nós podemos usar a seguinte função dada pela Equação 35

$$\Phi_{ex}\left(\bar{S}_e, \bar{S}_h\right) = \psi_1\left(\bar{S}_e\right)\Psi_1\left(\bar{S}_h\right) \tag{35}$$

Usando a função dada pela Equação 35, o hamiltoniano dado pela Equação 34, e resolvendo a equação de Schrödinger, o cálculo da energia interna do éxciton pode ser dado pela Equação 36 (usando, como exemplo, o CdSe).

$$E_{ex} = \frac{h^2}{8R^2}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right) - \frac{1{,}8e^2}{4\pi\varepsilon_{CdSe}\varepsilon_0 R} + \frac{e^2}{R}\overline{\sum_{k=1}^{\infty}\alpha_k\left(\frac{S}{R}\right)^{2k}} \tag{36}$$

Nesse caso, $\left|\overline{\bar{S}_e - \bar{S}_h}\right| = \frac{R}{1.8}$ é a separação média entre o elétron e o buraco.

Para pequenos valores de R, na Equação 36, o termo predominante da energia, é o primeiro termo, a energia cinética. A forma dessa energia é simplesmente a soma das energias de duas partículas na caixa. Dessa maneira, conseguimos atrelar o problema ao simples modelo da partícula na caixa como queríamos anteriormente.

Como agora o par elétron-buraco é uma entidade única, para um pequeno tamanho da caixa (tamanho da partícula), a energia de absorção é alta. Para uma

energia alta, o comprimento de onda atrelado é baixo, justificando emissões de radiação na faixa do azul. Já, para um grande tamanho da caixa (tamanho da partícula), a energia será baixa. Para uma energia baixa, o comprimento de onda atrelado é alto, justificando emissões de radiação na faixa do vermelho. A Figura 35 representa pictoricamente a relação entre o distanciamento energético das bandas de condução e valência e o comprimento de onda de emissão dos *quantum dots*.

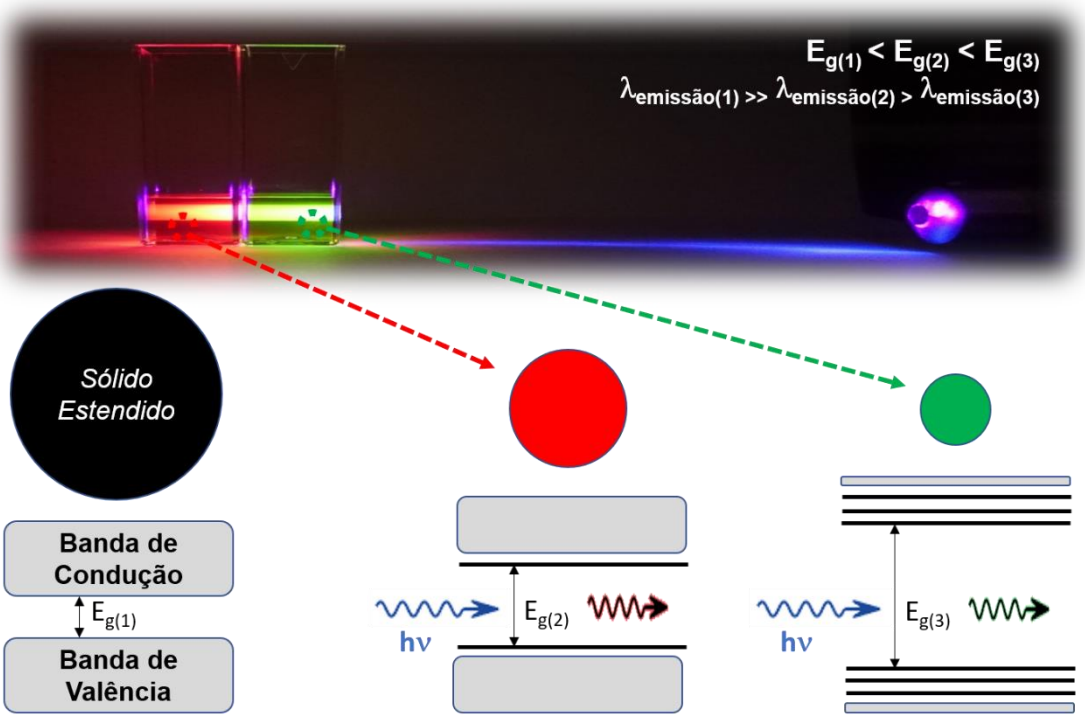


Figura 35. Representação esquemática da relação entre o distanciamento energético das bandas de condução e valência e o comprimento de onda de emissão do semicondutor nanocristalinos.

1. 1. 1. 2 – Classificação e métodos de produção

Os pontos quânticos são geralmente subdivididos de acordo com as diferentes famílias da tabela periódica.

- II-VI [CdTe (E_{gbulk} = 1,5 eV), CdSe (E_{gbulk} = 1,75 eV), CdS (E_{gbulk} = 2,58 eV)]
- I-VII [CuCl, CuBr]
- III-V [GaAs, $GaAs_{1-x}Al_x$]

A altura da banda proibida determina o comprimento de onda da radiação emitida e traduz a energia mínima dos fótons que são absorvidos. Dessa maneira, os efeitos de quantização são fundamentais para modificar as propriedades físicas, químicas, eletrônicas e ópticas dos QDs. A Figura 36 mostra a correspondência entre E_g e os tipos mais comuns de *quantum dots* produzidos.

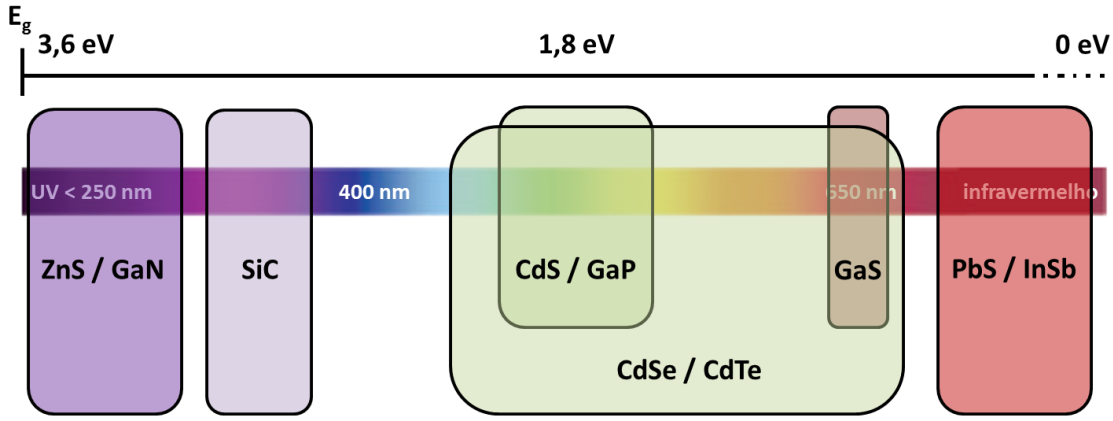


Figura 36. Correspondência entre os valores de E_g e os tipos mais comuns de semicondutores nanocristalinos bem como suas respectivas faixas de emissão (modificado[70]).

Essas propriedades, por conseguinte, são influenciadas diretamente pelo modo em que esses nanocristais são produzidos. Os processos de produção de nanocristais semicondutores têm sido constantemente modificados, a fim de se obterem procedimentos experimentais reprodutíveis, cada vez mais simples e capazes de produzirem nanopartículas com excelentes propriedades ópticas, principalmente pela exploração da larga faixa de comprimentos de onda para excitação, picos de fluorescência simétricos e um comprimento de fluorescência dependente do raio da partícula[71].

[70] Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R., Mattoussi, H.; *Nature Materials*, 2005, 4, 435-446.
[71] Bruchez, M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S., Alivisatos, A. P.; *Science*, 1998, 281(5385), 2013-2016.

2 – Resultados e Discussão

Antes de começarmos a discutir o desenvolvimento dos semicondutores nanocristalinos do tipo II-VI, primeiramente, devemos pensar nos motivos que justifiquem seus usos e as razões pelas quais decidimos usar uma metodologia de síntese e não outra. Antes de decidirmos, entretanto, sobre uma ou outra rota, devemos considerar vários fatores, sejam eles de ordem ambiental, econômica e morfológico-estrutural.

Como discutido anteriormente, os objetivos que nortearam o desenvolvimento de uma nanopartícula conjugada magneto-fluorescente surgiram em razão da necessidade de resolução de um problema trazido pela empresa Metal-Chek do Brasil. A grande questão é que não tínhamos, dentro do laboratório, uma linha de pesquisa voltada para a fabricação de materiais fluorescentes, sejam eles de origem orgânica ou inorgânica. Iniciou-se, daí, o interesse pelos *quantum dots*.

A minha preferência pelos semicondutores nanocristalinos se deu por algumas razões. A primeira, e sem dúvida, uma das mais importantes razões, é a compatibilidade com as já produzidas nanopartículas de óxido de ferro dispersáveis em água. Como tínhamos interesse em produzir os compostos magneto-fluorescentes, precisávamos pensar em algum composto fluorescente que fosse solúvel ou dispersável em água de maneira a facilitar qualquer tipo de interação futura entre as nanopartículas de óxido de ferro e tais fluoróforos. Como, de maneira geral, os fluoróforos orgânicos são pouco solúveis em água, os processos futuros de formação dos nanocompósitos magneto-fluorescentes poderiam ser dispendiosos e longos. Outros motivos como alta luminescência e estabilidade, banda de absorção larga e banda de emissão contínua dependente do tamanho do nanocristal, complementam os motivos que justificam o uso dos *quantum dots* na formação dos compósitos magneto-fluorescentes.

Síntese dos semicondutores nanocristalinos em solvente orgânico.

A síntese por precursor metálico envolve basicamente o uso de solventes de alto ponto de ebulição na geração de partículas bem estáveis e controláveis. Um sistema organometálico de síntese consiste basicamente de três componentes: precursores, surfactantes orgânicos e solventes. Algumas vezes, esses surfactantes servem como próprios solventes. Nesse processo, fontes iônicas do material de interesse, como Cd(II), são necessários. Esse método consiste na pirólise do precursor organometálico gerando partículas bem distribuídas (<5% de polidispersão) e consegue, de maneira muito eficiente, separar as etapas de nucleação e crescimento dos nanocristais.

Quando os precursores são solubilizados, eles se decompõem em espécies reativas (monômeros) que serão os responsáveis pela nucleação e o crescimento das partículas. Em altas temperaturas, o precursor metálico se decompõe ou reage para formar uma supersaturação de monômeros seguida pela explosão de núcleos.

Esse método requer uma acurácia na escolha da temperatura para separarmos bem a nucleação do crescimento dos pontos quânticos que depende dentre alguns fatores, da temperatura de ebulição do solvente, da velocidade de injeção de algum dos reagentes ou do gradiente de concentração dentro do meio reacional. Como esse procedimento é realizado em altas temperaturas, a remoção de defeitos e, consequentemente, o aumento na fotoluminescência, são favorecidos.

Importante destacar que as moléculas do solvente devem interagir dinamicamente com os nanocristais de maneira a permitir a incorporação dos monômeros na superfície dos núcleos. Se a interação não for suficientemente regular, os núcleos podem coalescer de maneira incontrolável por meio de forças de Van der Waals.

Síntese dos semicondutores nanocristalinos em água

Apesar da rota de síntese em meio orgânico gerar materiais com alta qualidade óptico-estrutural, de maneira geral, suas aplicações ficam restritas aos sistemas compatíveis com solventes orgânicos, uma vez que a superfície dos pontos quânticos quando nesse tipo de solvente, é hidrofóbica. Para fins biológicos, por exemplo, esses nanocristais devem ter suas superfícies modificadas para torna-los hidrofílicos. Entretanto, para esse caso, a inserção de outras etapas de síntese no processo de produção desses semicondutores, influencia negativamente suas propriedades fotoluminescentes. Surge daí a necessidade de se desenvolverem rotas viáveis de produção desses *quantum dots*, já em água, para que apresentem biocompatibilidade e grande estabilidade logo quando sintetizados.

Nessa rota, o procedimento básico é praticamente o mesmo dentre as sínteses de nanomateriais. Primeiramente, o sal de um dos metais de interesse é solubilizado em água na presença de alguma espécie que atue no controle morfológico e funcional da partícula, como por exemplo, 2-mercaptoetanol, 1-tioglicerol, ácido tioglicólico e ácido tioláctico. Essa adição acontece em atmosfera inerte e solução aquosa previamente desaerada.

Após a confecção da solução de partida, em que o sal de um dos metais da blenda esteja solubilizado e estabilizado, inicia-se o aquecimento até refluxo para favorecer a nucleação da partícula e auxiliar na redução de defeitos no cristal, logo em seguida da adição do calcogênio.

Por não ser uma rota sintética comum, o principal método utilizado leva em conta a produção de um ácido extremamente tóxico, o H_2Te[72], na produção de nanocristais de CdTe naturalmente recoberto com CdS gerado por grupos mercapto covalentemente anexados à superfície do nanocristal, como mostra a Figura 36.

[72] Gaponik, N., Talapin, D. V., Rogach, A. L., Hoppe, K., Schevchenko, E. V., Kornowski, A., Eychmüller, A., Weller, H.; *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(29), 7177-7185.

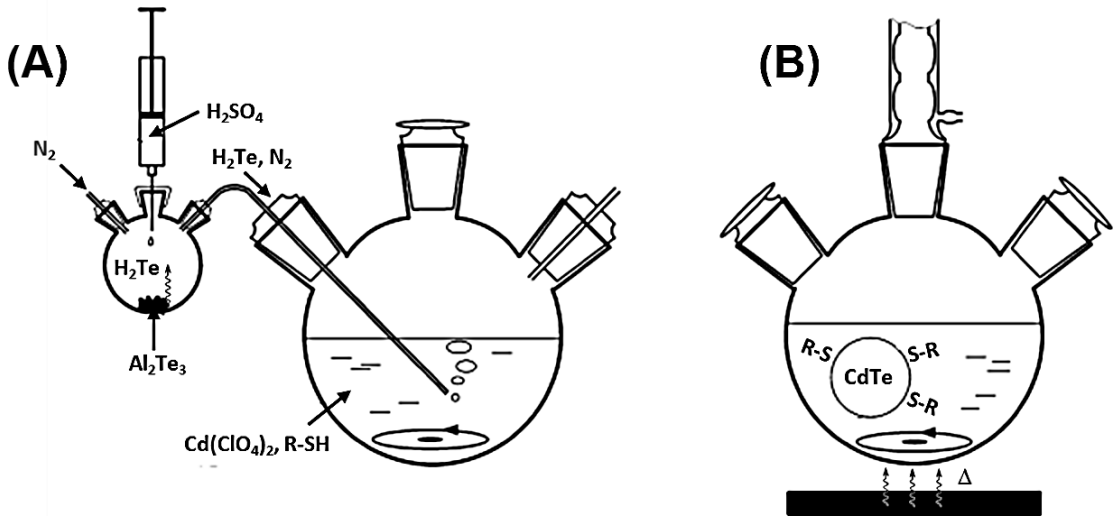


Figura 37. Representação esquemática do procedimento sintético convencional dos *quantum dots* em água (modificado[72]).

O primeiro estágio nos indica a formação do precursor metálico pela introdução do gás H_2Te e, o segundo, o crescimento do nanocristal influenciado pela condição de refluxo. Importante destacar que o ajuste de pH da solução em (I) vai depender do tipo de tiol utilizado na estabilização do cristal. Isso é extremamente importante e influenciará diretamente suas propriedades óptico-eletrônicas.

Tendo em vista que o nosso laboratório não tinha estrutura física para que pudéssemos dedicar o uso de uma capela à síntese desses materiais, não podíamos correr o risco de gerar substâncias danosas sem que tivéssemos a certeza de que todo o aparato sintético estivesse isolado daqueles que circulam pelo laboratório e, principalmente, do que realiza a síntese. Por esse motivo, preferimos desenvolver uma nova rota sintética para evitar a formação do gás H_2Te.

Antes, entretanto, de começarmos a discutir os resultados do desenvolvimento do protocolo de síntese e da partícula em si, é importante ter em mente que, alguns parâmetros sintéticos são preponderantes na síntese dos *quantum dots*. Isso nos fará ter uma ideia geral de como iniciar com a síntese.

[72] Gaponik, N., Talapin, D. V., Rogach, A. L., Hoppe, K., Schevchenko, E. V., Kornowski, A., Eychmüller, A., Weller, H.; *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(29), 7177-7185.

A concentração dos reagentes e as proporções entre os elementos são fundamentais para que possamos fabricar um material de alta qualidade óptico-estrutural. Outro ponto importante, talvez o mais importante de todos, é o pH do precursor. Ajustá-lo de acordo com o tiol utilizado, permite um aumento do rendimento quântico da espécie e uma maior estabilização superficial da partícula. Esse quesito será discutido mais detalhadamente em tempo oportuno. A temperatura reacional também é um fator preponderante na formação dos semicondutores nanocristalinos, uma vez que a rápida taxa de crescimento decorrente de altas temperaturas minimiza a formação de defeitos na superfície do cristal. Mesmo em água, é possível trabalhar em temperaturas suficientemente elevadas que beneficiam a formação do cristal. Por fim, para mesmas condições reacionais, um aumento no tempo de refluxo na síntese, aumenta-se o diâmetro médio das partículas. Como já vimos, aumentando-se o tamanho dos cristais, aumentam-se também, os comprimentos de onda de emissão.

2.1 – CdTe@3-MPA

Como estávamos iniciando uma nova linha de pesquisa dentro do laboratório, era necessário que começássemos a investigar a síntese dos *quantum dots* a partir da reprodução de protocolos bem descritos na literatura, sejam eles em meio orgânico[66] ou em meio aquoso[73]. O grande problema inicial que enfrentamos foi o fato de que as metodologias sintéticas são pobremente descritas e, muitas vezes, apresentam informações imprecisas e conflituosas.

O paper de Landry et al. (2014) descreve de maneira sucinta e eficiente o procedimento de síntese dos CdSe em octadeceno. Entretanto, só conseguimos reproduzir o trabalho após algumas alterações no protocolo em direção aos cuidados com as fosfinas. Para semicondutores típicos II-VI, fosfinas terciárias são as responsáveis por diminuir a qualidade do material já que não se mostram reativas frente

[66] Landry, M. L., Morrel, T. E., Karagounis, T. K., Hsia, C. H., Wang C. Y.; *Journal of Chemical Education*, 2014, 91, 274-279.
[73] Kas, R., Sevinc, E., Topal, U., Acar, H. Y. A.; *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 7758-7766.

ao metal. Na verdade, são as pequenas quantidades de fosfinas secundárias, as grandes responsáveis pela nucleação dos pontos quânticos em meio orgânio[74]. Dessa maneira, a síntese do complexo precursor deve seguir na direção de formação de DOPSe (Seleneto de Dioctilfosfina) e não TOPSe (Seleneto de Trioctilfosfina), como subentendido no trabalho em questão.

Não vamos aqui prolongar as discussões com a síntese dos *quantum dots* em meio orgânico, uma vez que esse não foi o foco da presente tese. De qualquer forma, a síntese dos CdSe em octadeceno é relativamente fácil e não é dependente da formação de intermediários competitivos. Isso, entretanto, é um problema na síntese de CdTe em água[73]. O paper de Kas et al. (2010) descreve de maneira muito superficial e incompleta as etapas de preparação desse semicondutor nanocristalino, como descreveremos a seguir.

O grande problema da síntese em meio aquoso, em termos gerais, está na competição entre a formação de hidróxidos de cádmio e a solubilização do ligante *in situ*. Pensemos sobre o ácido 3-mercaptopropiônico (3-MPA). Sabe-se que o pka do 3-MPA é de 10,21 (HS-) e 4,57 (COOH-). Até o pH 4,6, prevalece a espécie totalmente protonada. De 4,6 até 10,2, prevalece a espécie desprotonada no carboxilato e protonada no grupo tiol. Acima de 10,2, a espécie está totalmente desprotonada.

A partir de um acompanhamento de pH *in situ*, sabemos que o valor de pH para a solução de acetato de cádmio é de 7,2 aproximadamente. Ao adicionarmos o 3-MPA em uma solução contendo íons de Cd(II), a solução fica turva pela formação de um precipitado (chamaremos esse precipitado de Inter01) e o pH cai abruptamente para 3,5. A questão é que, uma vez da existência desse precipitado, não é possível gerar os semicondutores nanocristalinos. Precisamos tentar solubilizar esse material para que os íons de Cd(II) estejam estabilizados e disponíveis para reagirem com o calcogênio que

[73] Kas, R., Sevinc, E., Topal, U., Acar, H. Y. A.; *J. Prys. Chem. C*, 2010, 114, 7758-7766.
[74] Evans, C. M., Evans, M. E., Krauss, T. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 29(32), 997-1003.

será adicionado durante o refluxo da água.

O que se mostrou intrigante, foi o fato de que esse precipitado só se dissolve com adições sucessivas e lentas de uma solução NaOH 1,0 mol.L^{-1} (chamaremos essa espécie solúvel de Inter02). Se adicionarmos de maneira rápida e abrupta, esse precipitado aparentemente não se dissolve. Mas, como veremos mais adiante, estamos favorecendo a formação de outra espécie (chamaremos essa outra espécie de Inter03). A Figura 38, ilustra bem esse comportamento.

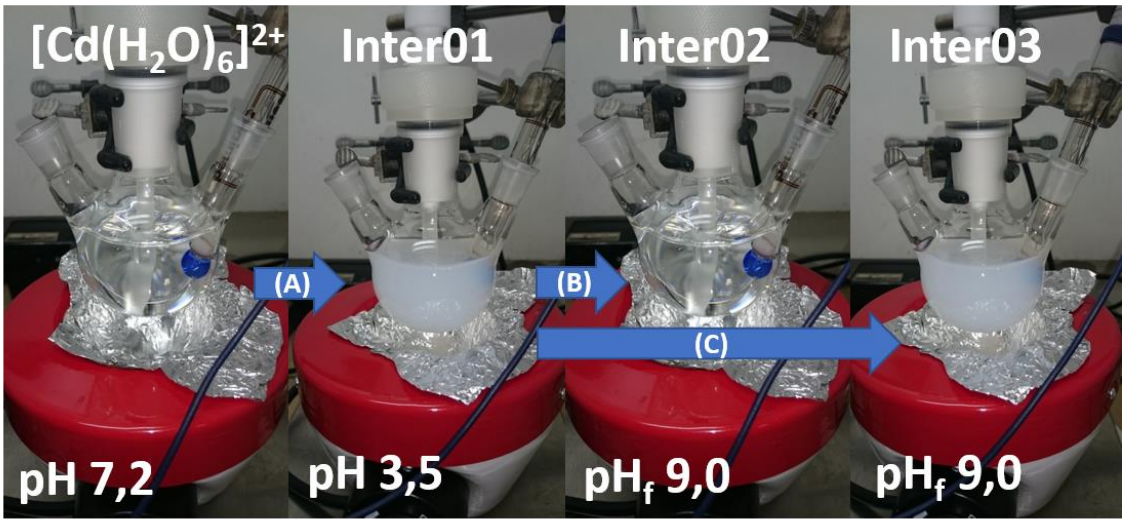
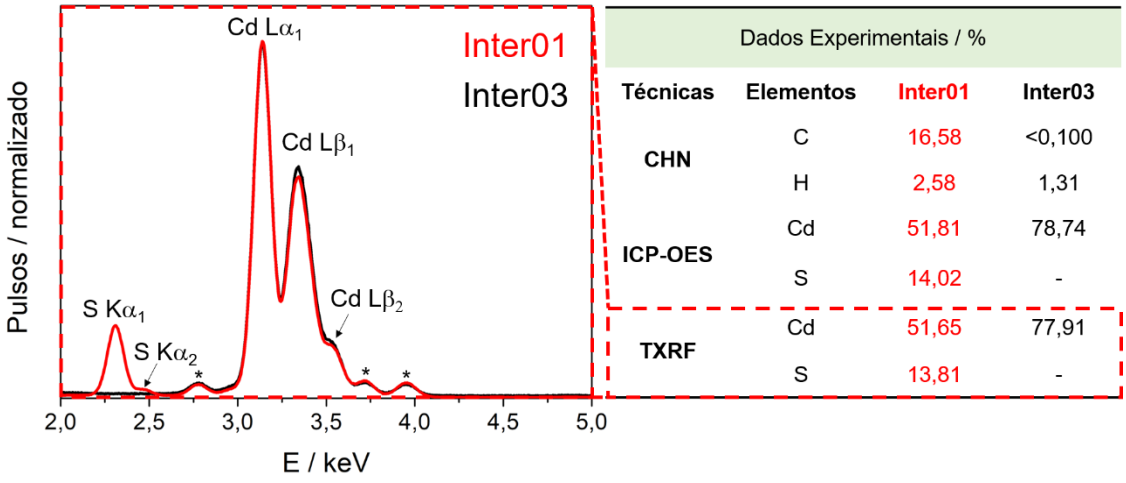


Figura 38. Solubilização do sal de Cd(II) e a posterior formação das espécies Inter01, Inter02 e Inter03. (A) Adição do ácido 3-MPA. Formação do Inter01. (B) Adições sucessivas e lentas de 100 mL de NaOH 1,0 mol.L^{-1}. (C) Adição rápida do volume de NaOH 1,0 mol.L^{-1} suficiente para atingir um pH final de 9,0.

Como podemos ver, tanto após adições sucessivas e lentas de base quanto uma adição rápida geram uma suspensão cujo pH final, pH_f, vale 9,0. Importante destacar que a solubilização do Inter01 acontece quando atingimos um pH de 6,5. Entretanto, nesse pH, a solução colapsa e precipita com o aumento da temperatura. Por esse motivo, temos que trabalhar com um pH relativamente alto para garantirmos que a formação do precipitado não seja favorecida após aquecimento da solução durante a etapa de refluxo.

Para que pudéssemos entender então o porquê dos *quantum dots* só se formarem quando trabalhávamos com o aquecimento do Inter02 e garantir que a síntese a ser desenvolvida fosse reprodutível, tivemos que isolar as espécies Inter01 e Inter03.

Primeiramente, ambos sólidos foram isolados por filtração e lavados com água e etanol por duas vezes. Como podemos ver na Figura 39, esses dois sólidos, inter01 e inter03, foram caracterizados, a princípio, por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, espectroscopia de emissão atômica e espectroscopia de fluorescência de raio-X.



Dados Experimentais / %

Técnicas	Elementos	Inter01	Inter03
CHN	C	16,58	<0,100
	H	2,58	1,31
ICP-OES	Cd	51,81	78,74
	S	14,02	-
TXRF	Cd	51,65	77,91
	S	13,81	-

Figura 39. Caracterizações por análise elementar, espectroscopia de emissão atômica e espectroscopia de fluorescência de raio-x. Em destaque, na esquerda, encontra-se a análise realizada por TXRF evidenciando a ausência dos picos SKα_1 e SKα_2 para o Inter 03.

Essas caracterizações nos permitiram afirmar que esses dois sólidos obtidos são diferentes e mostram que o mecanismo de formação do inter02 é evidentemente influenciado pelo tipo de adição da base. Como podemos ver, o inter01 possui uma quantidade expressiva de carbono e podemos constatar tanto por emissão atômica quanto por fluorescência de raio-x a presença de enxofre. Diferentemente, o inter03 não possui quantidades expressivas de carbono e não constatamos a presença de enxofre por nenhuma das duas técnicas utilizadas. Para tanto, foram realizadas corridas de

análise térmica para ambos materiais como podemos ver na Figura 40. A Tabela 3 mostra os eventos de perda de massa para cada pico da derivada em destaque.

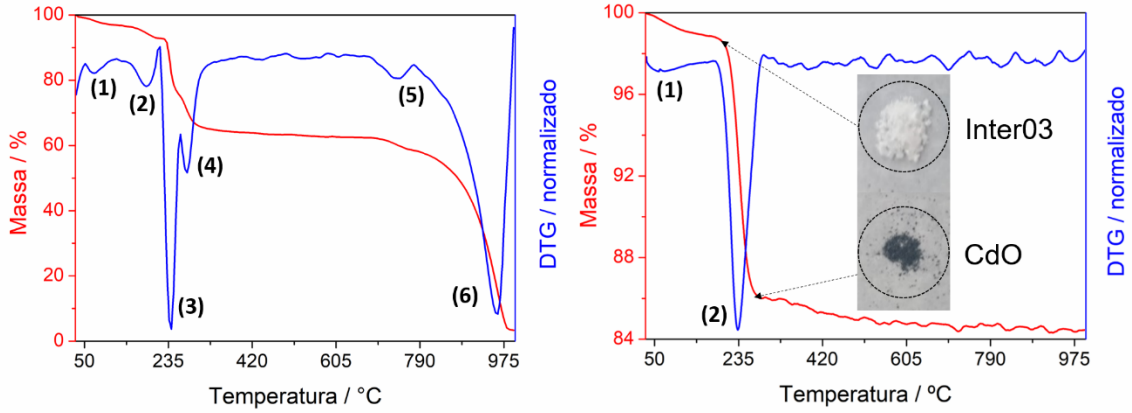


Figura 40. (Esquerda) Análise termogravimétrica do Inter01. (Direita) Análise termogravimétrica do Inter03. Em destaque, podemos ver o material antes e depois do aquecimento.

Tabela 3. Eventos de perda de massa para ambos os intermediários Inter01 e Inter03.

	1		2		3		4		5		6	
	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
Inter01	0.187	3.156	0.238	4.020	1.000	16.92	0.780	13.53	0.222	3.748	3.267	55.28
Inter03	0.214	1.067	2.878	14.34	-	-	-	-	-	-	-	-

A partir dessas análises, podemos dizer que o Inter03 é hidróxido de cádmio. Isso se justifica por alguns pontos. Primeiramente, não observamos quantidades expressivas de carbono e não constatamos a existência de enxofre nesse intermediário. Concomitantemente, a análise térmica desse material mostra apenas a ocorrência de dois eventos. O primeiro, decorrente da perda de águas de hidratação e, o segundo, decorrente da perda de água formada pelo processo de decomposição do Inter03.

A massa inicial utilizada nessa análise foi de 23,29 mg. Se considerarmos como verdadeira a reação de decomposição do hidróxido de cádmio, deveríamos produzir $1{,}59.10^{-4}$ mol de água (2.862 mg de água). Pela Tabela 3, a perda de massa do evento

dois foi de 2,878 mg, ou seja, um valor muito próximo do valor teórico sugerido. Além disso, se supormos que o Inter03 é hidróxido de cádmio, deveríamos esperar uma porcentagem teórica de cádmio igual a 76,77 % e de hidrogênio igual a 1,377 %. Como mostra a Figura 39, a porcentagem experimental de hidrogênio foi de 1,310 % e de cádmio, foi de 78,74 %. Esses valores são muito próximos e corroboram para a afirmação de que o material formado é o hidróxido de cádmio. Importante destacar que o material obtido ao final da análise térmica é preto, o que pode evidenciar a formação de óxido de cádmio.

Entretanto, a análise do inter01 é muito mais complicada e requer alguns cuidados na análise dos dados. A análise térmica por si só não nos diz muita coisa. Por essa razão, foi realizado uma medida de análise térmica acoplada a um espectrômetro de massa para facilitar a interpretação do intermediário como mostra a Figura 41.

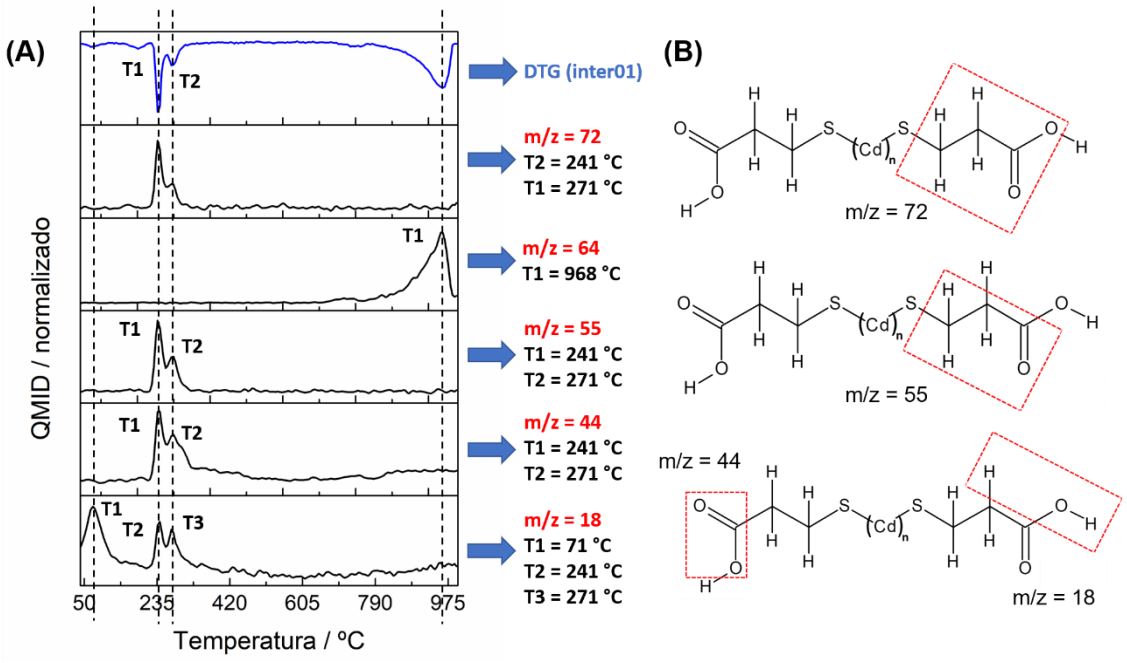


Figura 41. (A) Espectros obtidos por termogravimetria de massas mostrando quais são os fragmentos desprendidos para cada temperatura. Em destaque, podemos ver a primeira derivada da perda de massa do Inter01. (B) Sugestões de possíveis fragmentos formados que justifiquem os aparecimentos dos sinais.

A técnica de espectrometria acoplada a técnica termogravimétrica nos permite obter informações muito mais esclarecedores. Começando a interpretação pelo fragmento m/z = 18, essa é a massa correspondente à água. Como podemos ver, esse fragmento foi detectado preferencialmente em três diferentes momentos. Em 71 ºC, 241 °C e 271 °C. Em termos gerais, águas que possam sair antes de 100 °C podem ser atribuídas a águas de hidratação presentes no cristal que será dependente diretamente do processo de secagem do material. Entretanto, águas que saiam acima de 100 °C podem ser atribuídas a geração de água como produto de reação ou em processos de desidratação intramolecular. O fragmento m/z 44 é facilmente atribuído ao dióxido de carbono oriundo principalmente de ácidos carboxílicos. A partir desses dois fragmentos, podemos imaginar alguma estrutura que possua ácidos carboxílicos disponíveis e distintos já que a saída desse fragmento acontece em duas temperaturas distintas. Muito provavelmente, esses ácidos carboxílicos foram provenientes do próprio ácido mercaptopropiônico adicionado.

Fazendo o acompanhamento do pH com um eletrodo *in situ*, ao adicionarmos o ácido mercaptopropiônico, o pH cai para valores próximos a 3,5 como já mencionamos. Isso deve ser proveniente do deslocamento dos hidrogênios do enxofre e a complexação com o cádmio. Nesse pH, os carboxilatos devem estar protonados e, portanto, devem ser os responsáveis pela precipitação do inter01. Quanto ao fragmento m/z 18, é possível que a água esteja saindo por desidratação intramolecular entre o hidrogênio adjacente ao ácido carboxílico.

Referente ao fragmento m/z = 55, podemos supor a saída da cadeia restante concomitantemente a saída de água e dióxido de carbono como podemos ver na Figura 41(B). Novamente vemos dois eventos ocorrendo, corroborando para o fato de termos fragmentos quimicamente diferentes. O fragmento m/z = 64 pode ser atribuído à saída de SO_2 e só é observado em 968 °C. Nessa temperatura, o cádmio também já deve ter evaporado justificando uma massa final de quase 2% apenas. Esse SO_2 pode ter sido

gerado pela vaporização do enxofre que, ao entrar em contato com o O_2 proveniente da atmosfera da câmara gera o gás mencionado. Por fim, o fragmento m/z = 72 corresponde à cadeia do ácido mercaptopropiônico sem o enxofre e sem um próton que pode ter sido atomizado antes.

Entretanto, ainda permanece a dúvida sobre a quantidade de cádmios que interagem com os enxofres dos ligantes. Para tanto, realizamos algumas análises vibracionais, sejam elas na região do infravermelho ou Raman, com excitação em 532 nm. Também foram realizadas algumas análises comparativas com alguns cálculos DFT (*Density Functional Theory*) para diferentes possíveis complexos formados. A Figura 42 mostra um compilado de resultados obtidos.

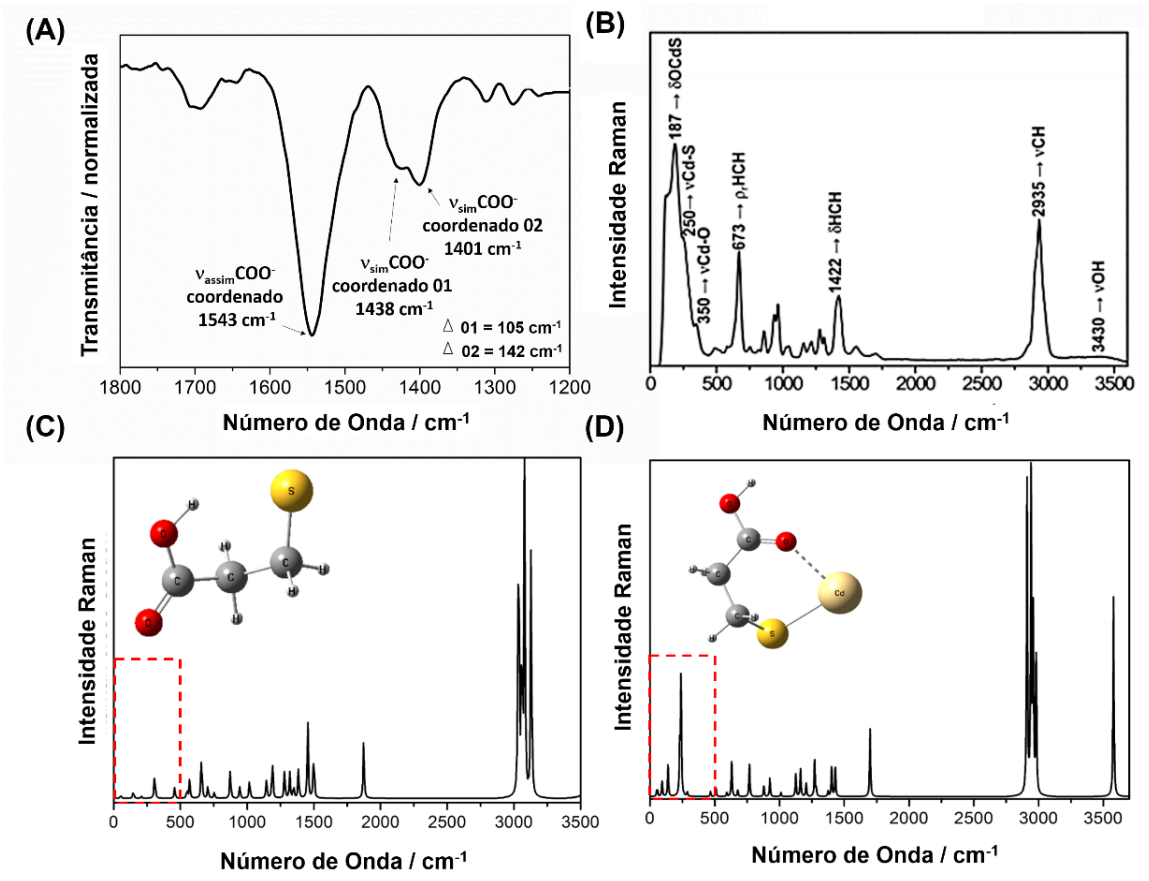


Figura 42. (A) Espectro de infravermelho do Inter01 mostrando as possibilidades de coordenação da carbonila. (B) Espectro Raman do Inter01. (C) e (D) Cálculos DFT evidenciando uma coordenação preferencial da carbonila ao Cd(II).

Podemos identificar o estiramento C-H, νC-H, proveniente dos grupamentos CH_2 do ligante 3-MPA em 2935 cm^{-1} confirmando a presença do ligante no Inter01. A pequena intensidade do estiramento O-H, νO-H, em 3430 cm^{-1} indica que parte dos ácidos carboxílicos do ligante estão desprotonados, corroborando para a análise do fragmento m/z = 72.

De acordo com a análise do cálculo DFT, os picos entre 150 cm^{-1} e 350 cm^{-1} podem ser atribuídos à ligação Cd-S e Cd-O. Em adição, a separação entre os estiramentos simétricos e antissimétricos dos grupamentos carboxílicos, como mostrado na Figura 42(A), pode ser usado para esclarecimentos oriundos ao mecanismo de formação do Inter01. Como podemos ver, constatamos duas diferentes separações entre os estiramentos simétrico e antissimétrico, Δ 105 cm^{-1} e Δ 142 cm^{-1}. Isso evidencia uma interação bidentada e bidentada em ponte, provenientes de dois grupamentos carboxílicos quimicamente distintos ligados ao Cd(II). Temos também evidências de grupamentos carboxílicos livres que seriam os responsáveis pela solubilização do Inter01.Essa análise leva a uma conclusão de que os complexos de cádmio não são equivalentes, explicando os resultados vindos do TG-MS. Importante dizer que os cálculos não foram realizados por mim. Com a ajuda do Dr. Daniel Grasseschi, os cálculos da modelagem molecular foram realizados usando-se o software *Gaussian 09W*. A geometria do estado fundamental e o espectro vibracional foram feitos por DFT, sendo a funcional híbrida o B3LYP com a base 6-311G++(d,p) definido para carbono, oxigênio, enxofre e hidrogênio e $LANL_2DZ$, para os átomos de cádmio. As atribuições dos modos vibracionais foram feitas usando-se os softwares *Gaussiview 05* e o *Gabedit 2.4.0*.

Por esses motivos, baseando-se nas análises por TG-MS, infravermelho, Raman e DFT, nós propomos que o precursor Cd-MPA, Inter01, é um complexo polimérico onde o átomo de enxofre do ligante interage em ponte com dois outros átomos de cádmio, o que é confirmado pelo espectro de infravermelho para números de onda abaixo de

500 cm^{-1}. e o grupamento carboxílico também coordena em duas formas, intra ou intermolecular. A Figura 43, mostra uma representação esquemática da estrutura do Inter01.

Importante destacar que a sugestão pela formação de um complexo polimérico e não, por exemplo, pela formação de um composto binário, em que teríamos dois ligantes de 3-MPA para cada dois átomos de cádmio, foi a insolubilidade do Inter01. Muitos solventes foram testados e não foram capazes de solubilizar esse intermediário. Dentre eles, testamos dimetil formamida, dimetil sulfóxido, acetonitrila, etanol, isopropanal e água.

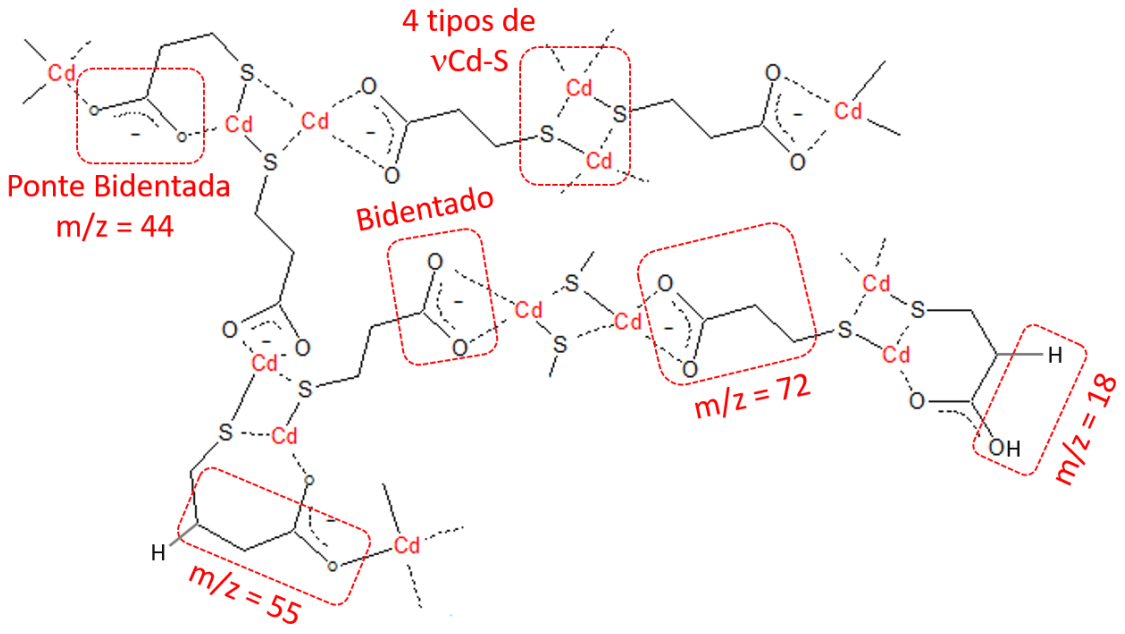


Figura 43. Representação esquemática da estrutura do Inter01.

Essa estrutura pode ser confirmada pela análise elementar. Para essa estrutura, a razão de cádmio complexado e 3-MPA é de 1:1. Se considerarmos isso, nós deveríamos esperar, para a fórmula mínima, a proporção de 16,56 % de carbono, 2,317 % de hidrogênio, 51,67 % de cádmio e 14,74 % de enxofre. O valor experimental obtido, como mostramos na Figura 39, é muito próximo aos supracitados.

A suposição de que o Inter01 é um polímero, pode justificar o fato deste ser apenas solubilizado com adições lentas de solução alcalina. Essa adição deve ser lenta para que possamos prevenir o rompimento da ligação Cd-S-Cd e o favorecimento da formação do hidróxido de cádmio. Nesse caso, a desprotonação gradual do 3-MPA leva a uma melhor estabilização do polímero, o qual será o precursor para a formação dos núcleos de CdTe.

Um outro ponto que podemos discutir está relacionado à concentração e estabilização dos monômeros de $(CdTe)_2$. Com a adição do calcogênio ao Inter02, este pode entrar na esfera de coordenação do cádmio e formar os complexos $Cd_2Te_2(MPA)_2$ que seriam os responsáveis pela supersaturação do meio, como descrito por LaMer[74]. Portanto, é de se imaginar que uma síntese de *quantum dots* realizada em altas concentrações de ligante, 3-MPA, leva a uma maior estabilização do precursor Cd-MPA e consequentemente uma maior estabilização e formação dos monômeros. Entretanto, uma maior estabilização do núcleo, implica na dificuldade de crescimento do cristal, uma vez que a mobilidade das espécies será muito prejudicada pela quantidade de ligantes em solução. Por esse motivo, precisávamos, de alguma maneira, mostrar que essas diferentes condições sintéticas levam às justificativas supracitadas e, portanto, deem mais uma razão que justifique a proposição da estrutura do Inter01. Surge daí, a análise em tempo real.

2.2 – Análise de Imagem em Tempo Real (MasterView).

Como dito anteriormente, a análise em tempo real foi necessária por dois motivos. Como desejávamos estudar mecanisticamente a formação dos *quantum* dots, a retirada de alíquotas durante a síntese para que fossem caracterizadas interfere diretamente a formação desses cristais e, portanto, dificulta qualquer tipo de generalização. O que precisávamos, era de uma técnica não invasiva e que, a partir dela, fosse possível pre-

[74] Thanh, N. T. K., Maclean, N., Mahiddine, S.; *Chemical Reviews*, 2014, 114, 7610-7630.

ver as características do sistema sem que fosse necessário interferir diretamente na formação e crescimento dos semicondutores. Lembrando que essas análises em tempo real foram realizadas utilizando-se um software desenvolvido pelo núcleo de desenvolvimento de processos e análises químicas em tempo real (NQTR) da Universidade Federal do Rio de Janeiro[19]. Utilizando uma câmera convencional, a luz refletida pelo sistema reacional é coletada e o sinal, gerado pela CCD da câmera, é enviado para a placa de vídeo do computador. A partir desses sinais, o programa reconstrói a imagem e armazena os valores médios dos canais do espectro RGB de cada frame em uma região espacial pré-determinada. Foram utilizados intervalos de tempo de um segundo entre cada aquisição de dados. Importante destacar que as opções de autocontrole de branco, controle da abertura da lente, ganho e compensação de luz de fundo foram todas desabilitadas.

Como procurávamos mostrar a dependência que o mecanismo de formação dos semicondutores nanocristalinos de CdTe possui com o aumento da concentração de 3-MPA, realizamos quatro sínteses, para diferentes quantidades de ligante e monitoramos em tempo real. Entretanto, antes disso, a primeira síntese foi realizada com um intuito exploratório. Precisávamos entender, basicamente, como que o sistema que íamos estudar funcionava. Para tanto, modificamos uma síntese já previamente descrita na literatura[73] com o intuito de reduzir a produção de agentes tóxicos, como já dito anteriormente. Essa modificação tinha como objetivo separar as etapas de nucleação e de crescimento pela rápida injeção de uma solução aquosa de telureto de sódio, cedido pelo Dr. Cleverson Percival. Sobre esse reagente, discutiremos em tempo oportuno.

Primeiramente solubilizamos o acetato de cádmio e adicionamos o ligante 3-MPA. Após adições lentas de solução alcalina de NaOH, 1,0 $mol.L^{-1}$, na presença do Inter02, iniciamos o aquecimento do sistema até refluxo e, por fim, adicionamos abrupta-

[19] De Sena, R. C., Soares, M., Pereira, M. L. O., da Silva, R. C. D., Rosário, F. F., da Silva, J. F. C.; *Sensors*, 2011, 11(1), 864-875.
[73] Kas, R., Sevice, E., Topal, U. Acar, H. Y. A.; *J. Phys. Chem. C.,* 2010, 114, 7758-7766.

mente a solução de telureto de sódio. O tempo reacional estudado foi de 140 minutos e alíquotas sucessivas foram sendo retiradas para que pudéssemos caracterizar suas propriedades óptico-estruturais como mostra a Figura 44.

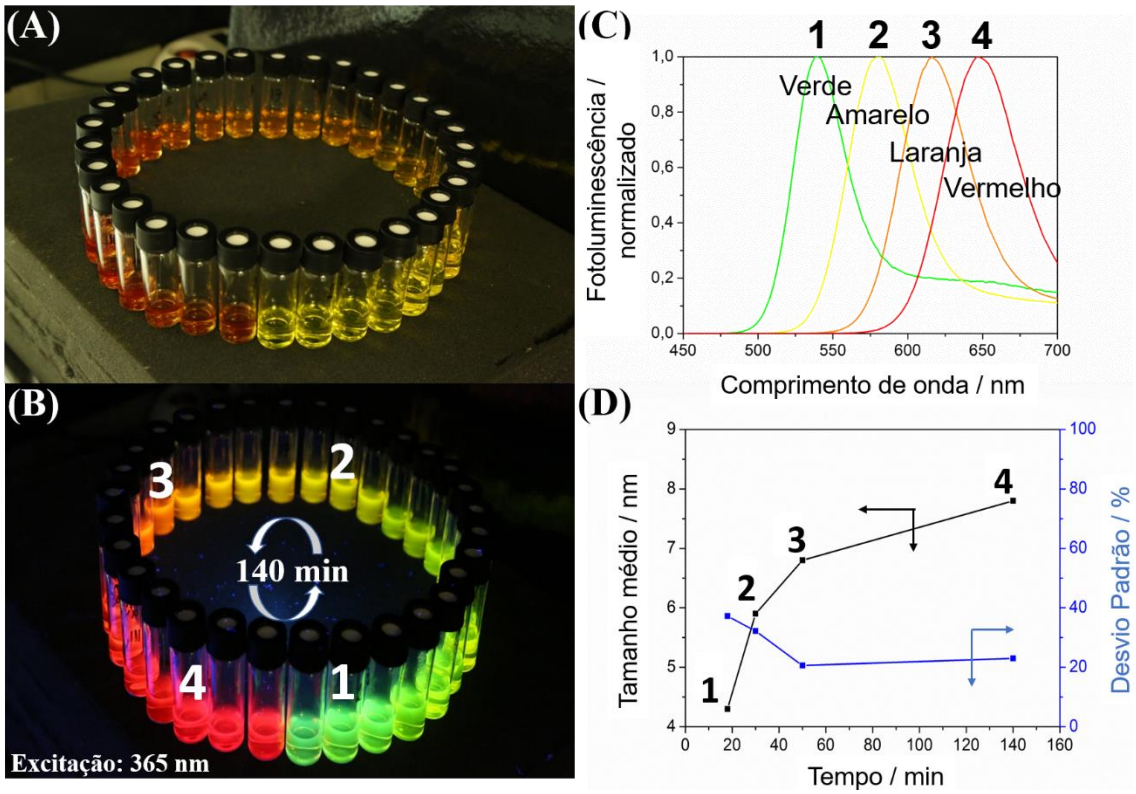


Figura 44. (A) e (B) Fotos tiradas sem e com excitação em 365 nm respectivamente. (C) Espectros de fluorescência para as 4 alíquotas indicadas, retiradas ao decorrer do processo sintético. (D) Análise da variação do tamanho médio dos cristais em função do tempo reacional.

Como podemos ver na Figura 44, (A) e (B) são fotos reais das cores das suspensões de *quantum dots* sem excitação (A) e com excitação em 365 nm (B). Quatro alíquotas foram retiradas, 1, 2, 3 e 4, e caracterizadas por espectroscopia de fluorescência (C) e por imageamento eletrônico de transmissão para que pudéssemos traçar como estava variando o tamanho médio e o desvio padrão dos *quantum dots*, em função do tempo de reação (D). As imagens utilizadas para a confecção do gráfico serão mostradas no Apêndice. Essa síntese foi realizada na proporção molar de 1:0,5;2,3 (Cd:Te:3-MPA).

Essa síntese foi também acompanhada em tempo real e o espectro RGB obtido foi comparado com um espectro eletrônico convencional para que pudéssemos validar as interpretações referentes ao que está sendo mostrado na Figura 45.

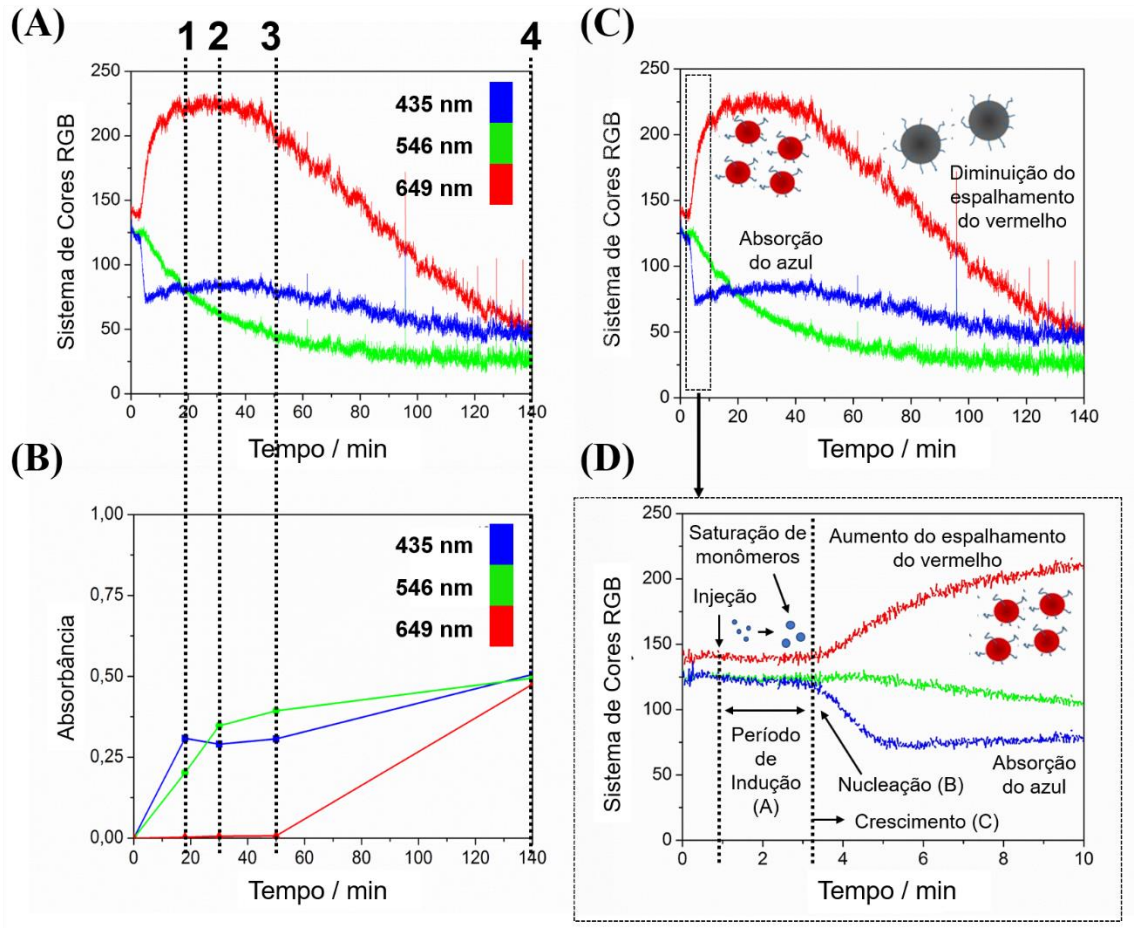


Figura 45. (A) Espectro RGB padrão em que são acompanhadas as componentes vermelha, verde e azul em função do tempo reacional. (B) Correspondência com a espectrofotometria eletrônica mostrando quando as componentes começam a ser absorvidas. (C) Modelo explicativo para justificar o comportamento de aumento e queda das componentes. (D) *Zoom* na região de 0 a 10 minutos em que são destacados o período de indução (A), o momento de nucleação (B) e a partir de qual instante a partícula começa a crescer (C).

As quatro alíquotas foram retiradas em 18, 30, 50 e 140 minutos. Como é possível observar, existe uma correlação bem grande entre os espectros RGB e

eletrônico. Até 18 minutos reacionais, observamos que as componentes azul e verde descem, enquanto que a componente vermelha sobe. Se olharmos no espectro eletrônico, as componentes azul e verde estão sendo absorvidas e a vermelha ainda não. Esse comportamento permanece até 50 minutos, momento em que a componente vermelha também passa a ser absorvida e a suspensão passa a ficar cada vez mais escura, como é possível ver na Figura 44(A). Podemos supor, portanto, o que está acontecendo no sistema coloidal.

Durante o denominado período de indução (A) compreendido entre o período de injeção do telureto até o momento em que as componentes RGB começaram a sofrer alterações podemos admitir que está acontecendo uma interação reversível entre o precursor Inter02 e o calcogênio adicionado, até o momento da supersaturação dos monômeros $Cd_2Te_2(MPA)_2$ como anteriormente mencionado. A partir desse momento, acontece o fenômeno de nucleação (B), seguido do crescimento da partícula.

Em seguida, esses cristais formados já são suficientemente grandes para absorver as radiações de baixo comprimento de onda, uma vez que devem apresentar uma sessão de choque insuficiente para espalhar essas radiações. Entretanto, esse tamanho ainda é insuficiente para que a componente vermelha seja absorvida. Dessa maneira, conforme a partícula cresce, a componente vermelha continua sendo cada vez mais espalhada até o momento em que as partículas passam a ter uma sessão de choque insuficiente para espalhar a componente vermelha. Nessa etapa, essa componente também passa a ser absorvida, uma vez que esse fenômeno passa a acontecer em maior quantidade do que o espalhamento.

Como podemos ver na Figura 44(D), esse crescimento do tamanho médio das partículas é real e, conforme elas crescem, diminui o desvio padrão da medida, em razão da maior homogeneidade do sistema a partir de 50 minutos. Essa variação de

tamanho influencia, também, como já discutido, no comprimento de onda de emissão desses semicondutores, como podemos ver na Figura 44(C).

Se pensarmos na correlação que o espectro RGB e as caracterizações óptico-estruturais dos *quantum dots*, dadas nas Figura 44 e 45, possuem entre si, é possível, portanto, montar um gráfico que nos mostra, para cada valor assumido pela componente vermelha e verde, qual o tamanho e qual o comprimento de onda de emissão do material, como mostrado na Figura 46, após determinado tempo reacional.

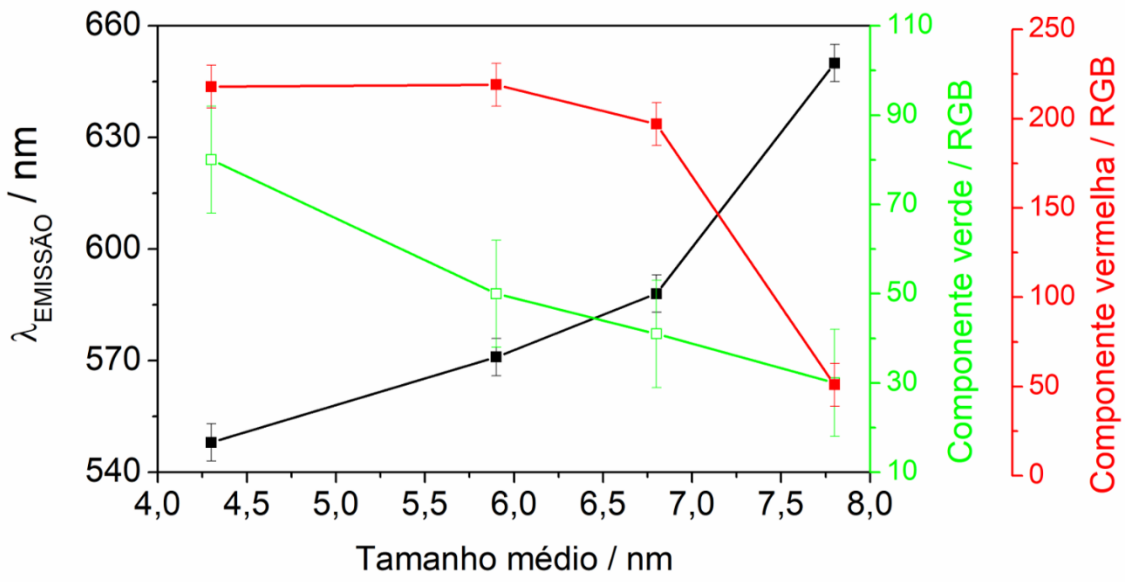


Figura 46. Gráfico de calibração que correlaciona os valores assumidos pelas componentes vermelha e verde e as características óptico-estruturais do material.

A Figura 46 funciona da seguinte maneira. Para qualquer ponto estudado, por exemplo, se pegarmos a alíquota 3. A Figura 45(A) mostra que as componentes vermelha e verde valem, respectivamente, 190 e 35. Pela Figura 46, quando essas componentes assumem tais valores, o tamanho do cristal terá um tamanho médio próximo de 7 nm. Para esse tamanho, o comprimento de onda de emissão está na faixa de 585 nm (laranja). Como podemos confirmar pela Figura 44(C) e 44(D), as partículas da alíquota 3 possuem realmente um tamanho próximo de 7 nm e emitem na região do laranja.

Dessa maneira, pudemos fazer uma correlação rápida entre as componentes capitadas pela câmera e as características óptico-estruturais dos *quantum dots*, sem ser necessário retirar alíquotas e alterar as condições sintéticas do processo. Essa avaliação rápida dispensou caracterizações futuras de sínteses apenas exploratórias.

Com a validação do método podemos, agora, analisar qual o formato dos espectros RGB das sínteses em que aumentamos a concentração de 3-MPA, e mantivemos as mesmas condições sintéticas como concentração final de telureto, tempo reacional e velocidade de agitação.

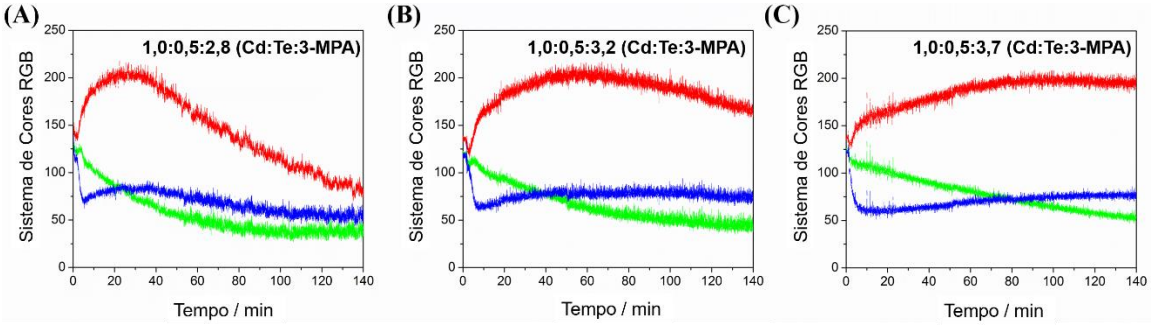


Figura 47. (A) Espectro RGB para uma síntese de proporção 1,0:0,5:2,8 (Cd:Te:3-MPA). (B) Espectro RGB para uma síntese de proporção 1,0:0,5:3,2 (Cd:Te:3-MPA). (C) Espectro RGB para uma síntese de proporção 1,0:0,5:3,7 (Cd:Te:3-MPA).

Como a Figura 47 mostra, o crescimento das nanopartículas se torna mais lento conforme aumentamos a concentração de 3-MPA. Esse crescimento pode ser entendido de duas maneiras. A primeira pode ser explicada pela difusão dos monômeros em solução através da dupla camada elétrica na superfície do cristal. A segunda, pela taxa de incorporação dos monômeros na superfície dos *quantum dots*. Portanto, a diminuição da taxa de crescimento dos *quantum dots* conforme aumentamos a concentração de 3-MPA mostra que a velocidade de incorporação dos monômeros se torna lenta por que existem muito mais moléculas de 3-MPA adsorvidas na superfície do nanocristal como podemos constatar nas análises por fluorescência de raio-x e espectros na região do infravermelho, da Figura 48.

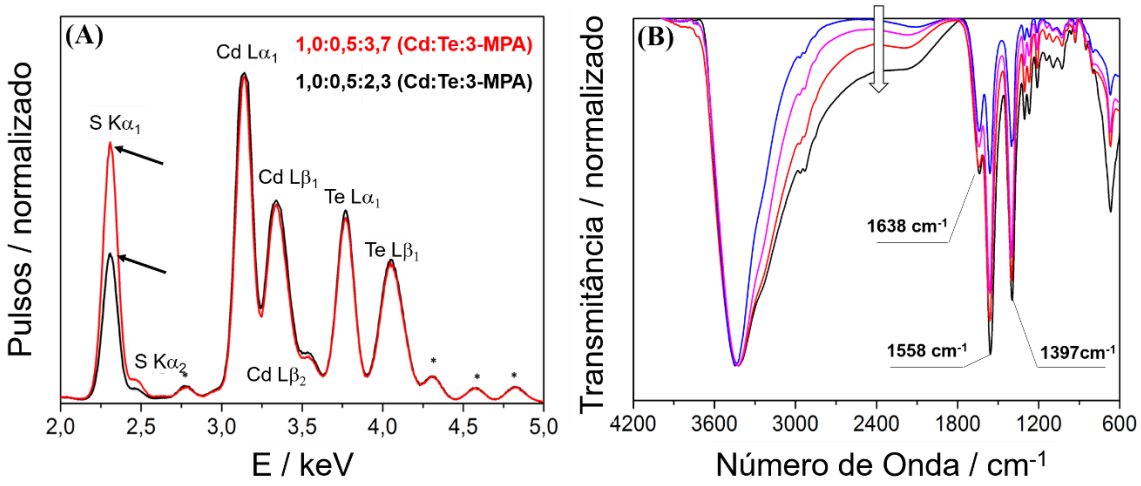


Figura 48. (A) Espectro de fluorescência de raio-x indicando a presença das transições características do enxofre, do cádmio e do telúrio. Está destacado que, para as duas condições sintéticas extremas, cujas concentrações de 3-MPA variam, o sinal referente ao enxofre da síntese com mais 3-MPA, é maior do que o sinal do enxofre da síntese com menos 3-MPA. (B) Espectro de infravermelho para as quatro sínteses realizadas. Em destaque, a seta indica um aumento da concentração de 3-MPA na síntese.

Especificamente falando sobre a análise de infravermelho, vemos algumas bandas características dos estiramentos simétricos e antissimétricos das carbonilas existentes nos semicondutores bem como o aparecimento dos estiramentos da ligação C-H, νC-H, característico dos grupamentos CH_2 existentes na cadeia carbônica do ligante, assim como discutimos durante a caracterização das nanopartículas de maghemita recobertas com citrato.

Agora, com o intuito de elucidar o uso dos espectros RGB e mostrar, mais uma vez, como a correlação entre os valores assumidos pelas componentes e as características óptico estruturas dos *quantum dots* é real, para cada uma das quatro situações sintéticas supracitadas, nas proporções 1,0:0,5:2,3 (Cd:Te:3-MPA), 1,0:0,5:2,8 (Cd:Te:3-MPA), 1,0:0,5:3,2 (Cd:Te:3-MPA) e 1,0:0,5:3,7 (Cd:Te:3-MPA), foram feitas análises do comportamento óptico para três diferentes alíquotas retiradas em 18, 50 e 140 minutos, como podemos ver na Figura 49.

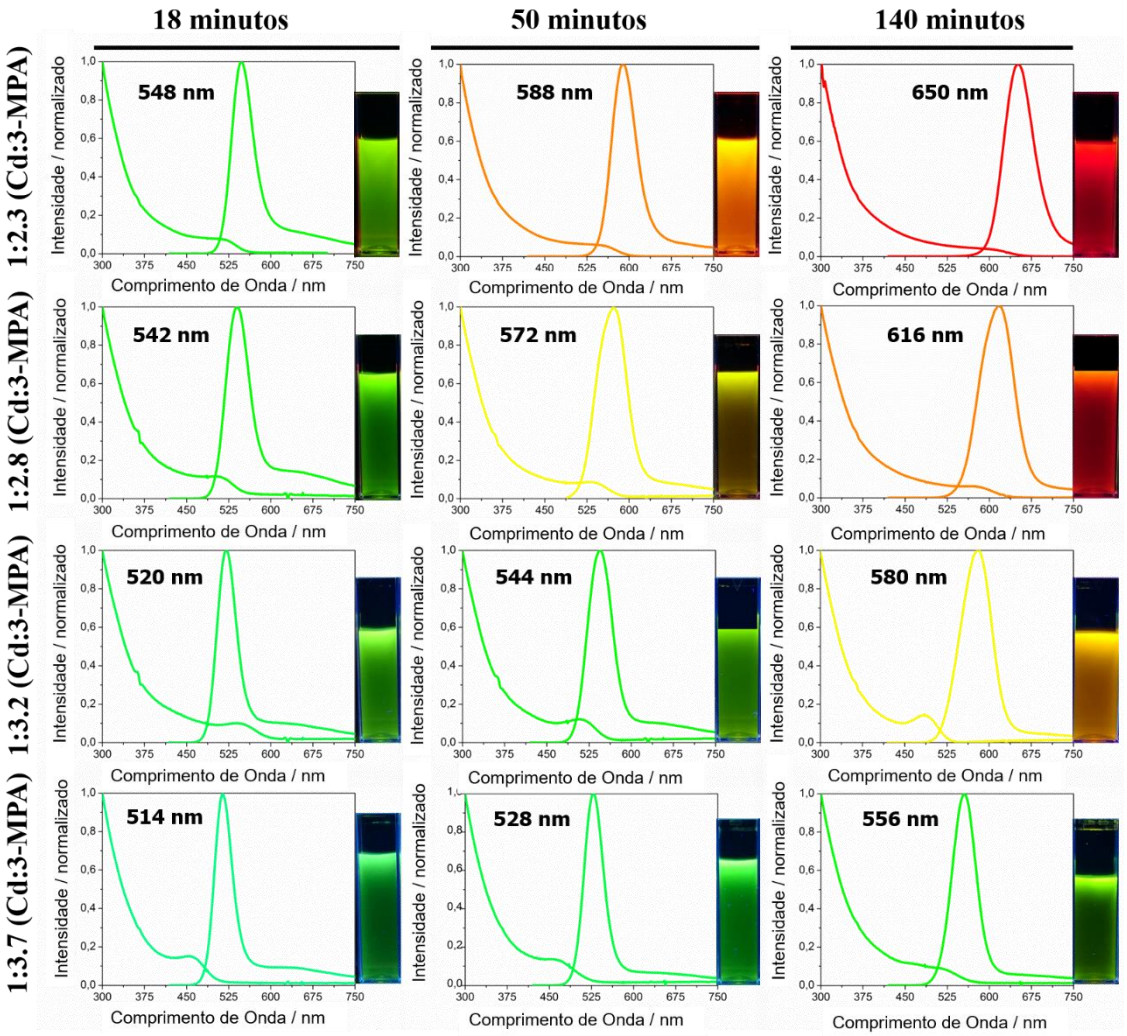


Figura 49. Compilado de espectros de absorção e de fluorescência para três alíquotas retiradas em tempos diferentes para quatro condições sintéticas distintas cuja concentração de ligante varia conforme mostrado.

Interessante destacar que, conforme aumentamos a concentração do ligante, a partícula cresce menos. Isso pode ser comprovado com a análise dos espectros RGB dessas quatro condições e a correlação com a Figura 46, sem que se faça necessária qualquer tipo de imageamento eletrônico por transmissão. Entretanto, os picos de fluorescência ficaram mais estreitos. Isso pode ser decorrente da maior homogeneidade no tamanho das partículas. Esse resultado confirma a previsão dada durante a discussão da estrutura química para o Inter01, mas ainda não elucida o questionamento referente aos processos de nucleação e crescimento.

Como dito anteriormente, se aumentássemos a concentração do ligante, então, deveríamos observar um fenômeno de nucleação mais rápido e um crescimento mais lento. Bem, o crescimento lento foi confirmado pela Figura 49. Entretanto, vamos analisar novamente os espectros RGB, para as duas condições extremas de síntese e olhar especificamente para os primeiros 10 minutos reacionais.

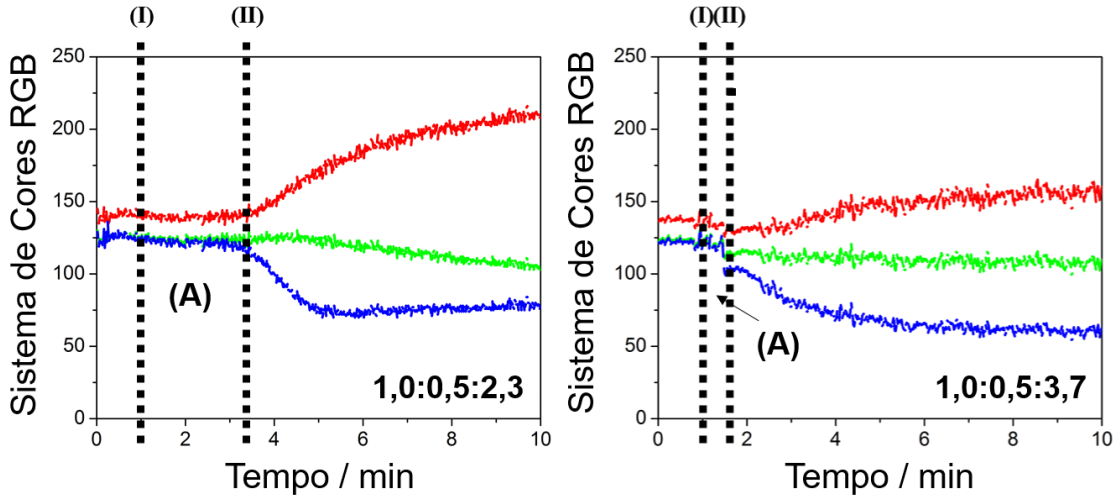


Figura 50. (Esquerda) Primeiros 10 minutos reacionais para a síntese de proporção 1,0:0,5:2,3 (Cd:Te:3-MPA). São mostrados o momento de injeção do calcogênio (I), o período de indução (A) e o momento da nucleação (II). (Direita) Primeiros 10 minutos reacionais para a síntese de proporção 1,0:0,5:3,7 (Cd:Te:3-MPA). São mostrados o momento de injeção do calcogênio (I), o período de indução (A) e o momento da nucleação (II).

A partir da análise dos espectros RGB, foi possível constatar que o período de indução é bem menor quando aumentamos a concentração do ligante. Isso significa dizer que esse aumento de quantidade do ligante, estabiliza mais facilmente a formação dos núcleos mas impede com que os nanocristais cresçam com maior facilidade. O contrário também é válido e pode ser evidenciado pelas análises RGB, corroborando, portanto, para a proposição da estrutura do Inter01. Consegue-se ainda mostrar que, conforme aumentamos a concentração de ligante, a fluorescência das nanopartículas

fica cada vez menos susceptível a queda conforme diluímos a amostra, (volume = cte), como mostra a Figura 51. Entretanto, maior é o deslocamento no sentido dos menores comprimentos de onda. Isso pode ser mais uma evidência da quantidade de ligantes na superfície dos *quantum dots.* A diluição acaba sendo responsável pela eliminação de camadas de 3-MPA que estão mais externas ao núcleo de CdTe, diminuindo assim os estados energéticos trapeados e, deslocando a emissão no sentido do azul.

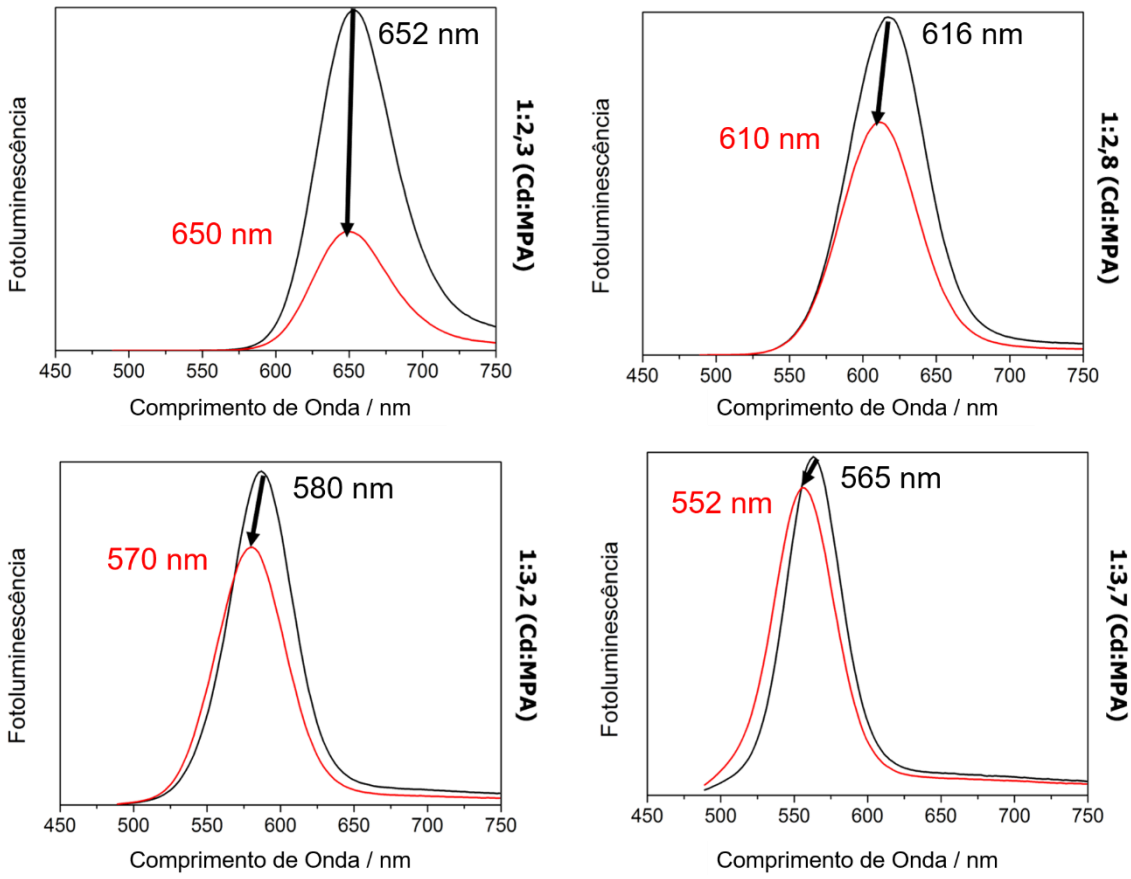


Figura 51. Influência da diluição nos espectros de fluorescência das quatro amostras obtidas para cada síntese em que a concentração de 3-MPA foi alterada.

Tendo, assim, desenvolvido um método rápido e fácil para síntese e caracterização dos *quantum dots*, usaremos apenas os materiais que emitem na região do verde e do vermelho para serem ancorados na superfície das nanopartículas de maghemita recobertas com citrato. Esses *quantum dots* também foram utilizados em outras aplicações que serão discutidas ao final da tese.

3 – Conclusões Parciais

O segundo capítulo da presente tese buscou esclarecer questões relativas às propriedades, desenvolvimento e caracterização dos semicondutores nanocristalinos do tipo II-VI. Com o isolamento de espécies insolúveis obtidas durante uma das etapas de síntese desses materiais, foi possível supor que quanto maior a concentração do ligante, mais rápido acontecia o fenômeno de nucleação das partículas. Entretanto, mais lento deveria ser o crescimento das mesmas.

Para que fosse possível confirmar a suposição supracitada, utilizamos uma técnica de imageamento em tempo real que nos permitisse obter informações a respeito da estrutura morfológica e das propriedades ópticas dos materiais a partir das contagens assumidas pelas componentes verde e vermelha. Quando analisados, os primeiros 10 minutos reacionais mostram que o período de indução (A) varia conforme variamos a concentração do ligante, ou seja, o tempo entre a injeção do calcogêneo e o tempo de nucleação variam. Foi possível ver também que as partículas cresceram menos conforme aumentamos a quantidade de 3-MPA.

Sendo possível, agora, escolher a faixa de emissão dos semicondutores nanocristalinos do tipo II-VI, temos os dois tipos de partículas de partida para a formação do nanocompósito magneto-fluorescente. Como veremos a seguir, tivemos alguns problemas de supressão da fluorescência durante as tentativas de ancoramento mas que foram sanadas após algumas precauções tomadas referentes aos mecanismos de supressão por ressonância de Föster.

CAPÍTULO 3

NANOCOMPÓSITOS MAGNETO-FLUORESCENTES

1 – Introdução

Nanopartículas magnéticas e nanopartículas fluorescentes assumem dentro do contexto da nanociência, papéis importantes no desenvolvimento de novos materiais, sejam eles nos campos da química, biologia, física e engenharia, como já mostrado anteriormente[75,76].

As nanopartículas magnéticas são extremamente interessantes pois podem ser manipuladas pela aplicação de um campo magnético externo. Em geral, podemos atribuir muitas funções a esse tipo de partícula como agentes de captura[49,64,77] e como agentes de contraste de ressonância magnética[78]. Já os *quantum dots*, são promissores em razão de suas propriedades luminescentes que variam em função do formato, do tamanho e da funcionalização, podendo atuar, por exemplo, como sensores eletroquímicos[79] e como receptores de carga[80].

---

[49] da Silva, D. G., de Melo, F. M., Junior, A. R. S., Da Cruz, B. C., Prado, C. C. P., De Vasconcelos, L. C. P., Lucas, V. A. S., Toma, H. E., *J. Chem. Edu.,* 2016, 93(11), 1929-1934.
[64] de Melo, F. M., Almeira, S. N., dos Santos, A. D., Toma, H. E.; *NanoWorld J.*, 2017, 3(2), 38-43.
[75] Park, K., Lee, S., Kang, E., Kim, K., Choi, K., Know, I. C.; *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 1553-1566.
[76] McCarthy, J. R., Weissleder, R.; *Adv. Drug Deliv. Rev.,* 2008, 60, 1241-1251.
[77] de Melo, F. M., Almeida, S. N., Uezu, N. S., Ramirez, C. A. O., Dos Santos, A. D., Toma, H. E.; *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18, 10.1166/jnn.2018.15245.
[78] da Silva, D. G., Toma, S. H., de Melo, F. M., Carvalho, L. V. C., Magalhães, A., Sabadini, E., Dos Santos, A. D., Araki, K., Toma, H. E.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, 397, 28-32.
[79] Canevari, T. C., Nakamura, M., Cincotto, F. H., De Melo, F. M., Toma, H. E., *Electrochimica Acta*, 2016, 209, 464-470.
[80] Morais, A. F., Silva, I. G. N., Sree, S. P., De Melo, F. M., Brabants, G., Brito, H. F., Martens, J. A., Toma, H. E., Kirschhock, C. E. A., Breynaert, E., Mustafa, D.; *Chem. Comm*., 2017, 53, 7341-7344.

Combinar, então, as nanopartículas magnéticas com as nanopartículas fluorescentes do tipo II-VI, na formação de nanopartículas conjugadas magneto-fluorescentes, claramente abre novas ideias e largas perspectivas para uma gama variada de aplicações no campo de imageamento celular, bioseparação magnética e entregas controladas de droga, por exemplo. Como podemos ver na Figura 52, muitas são as maneiras de se fabricar nanocompósitos magneto-fluorescentes.

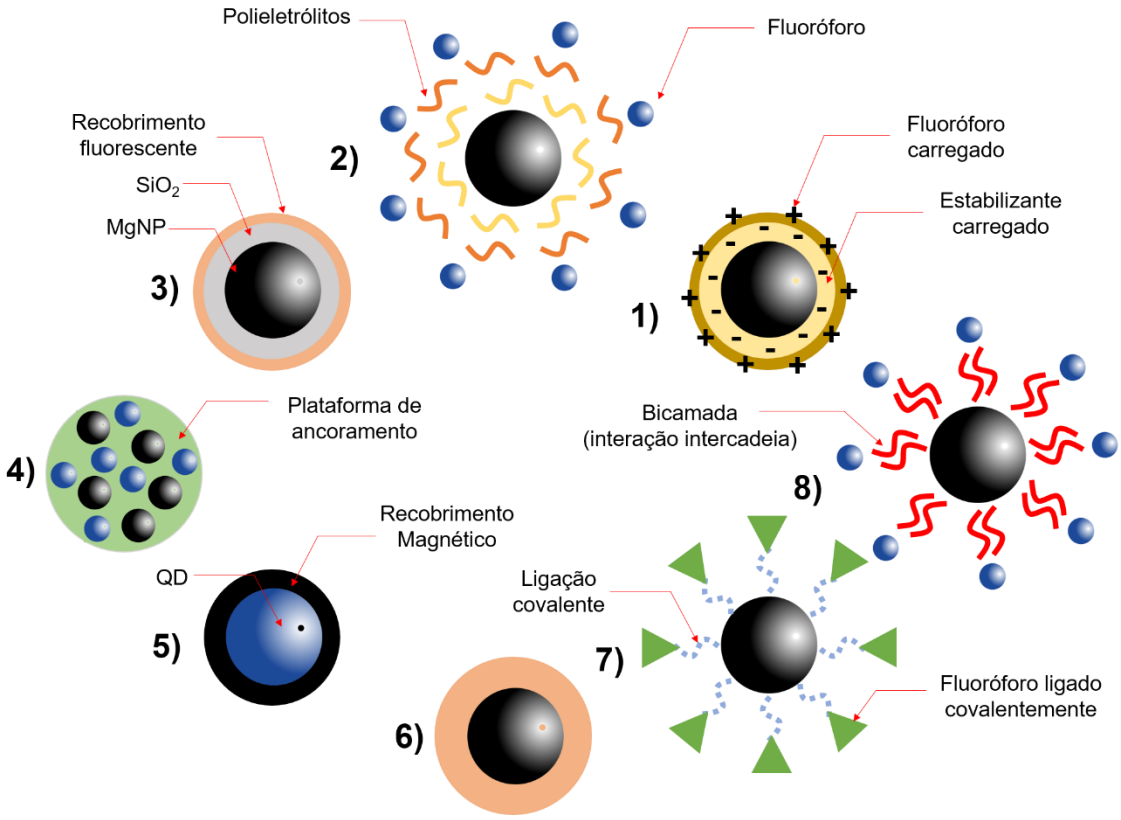


Figura 52. Diferentes formas de sintetizar nanocompósitos magneto-fluorescentes.

A Figura 52 mostra um compilado de estratégias na confecção desses nanocompósitos. Em 1) o ancoramento do fluoróforos decorre da ligação iônica entre o núcleo magnético carregado e o agente fluorescente, também carregado, mas de carga oposta[81]. Em 2), a formação do nanocompósito decorre da interação entre o agente fluorescente e o núcleo magnético por meio da existência de camadas de polieletrólitos[82]. Em 3), o fluoróforo é ancorado em cima de uma camada de SiO_2 que a-

[81] Bertorelle, F., Wilhelm, C., Roger, J., Gazeau, F., Menager, C., Cabuil, V.; *Langmuir,* 2006, 22,5385.
[82] Nagao, D., Yokoyama, M., Yamauchi, N., Matsumoto, H., Kobayashi,Y.; *Langmuir,* 2008, 24, 9804.

tua na proteção do núcleo magnético[83]. Em 4), tanto o material magnético quanto o material fluorescente são sintetizados na presença de uma matriz de ancoramento, seja ela polimérica ou não[84]. Em 5), o recobrimento magnético é realizado diretamente na superfície de um semicondutor nanocristalinos fluorescente[85]. Em 6), o recobrimento fluorescente é realizado diretamente na superfície do núcleo magnético[86]. Em 7), a formação do nanocompósito acontece a partir da interação covalente entre o agente fluorescente e o núcleo magnético[87]. E, finalmente, em 8), a interação entre o fluoróforo e o núcleo magnético acontece pela formação de bicamada entre dois ligantes que apresentem cadeias alifáticas apolares, como será mostrado na presente tese.

Esses materiais nanoparticulados bifuncionais podem ser preparados a partir dos mais diversos materiais. Quanto aos materiais magnéticos podemos citar as nanopartículas de óxido de ferro de magnetita e de maghemita, as nanopartículas bimetálicas FePt ou mesmo as metálicas de Co, Mn e Ni. Já, os materiais fluorescentes, podem ser representados pelos fluoróforos orgânicos, como o FITC (isotiocianato de fluoresceína), o Cy5 (cianina) e a Rodamina ou pelos fluoróforos inorgânicos como os semicondutores nanoparticulados CdSe, CdSe/ZnS, CdTe, ZnS, CdO, ZnO e CDot, por exemplo[88,89].

Importante destacar que todas essas metodologias apresentam problemas. Os materiais magneto-fluorescentes, quando preparados pelos métodos mais comuns 2) e 3), muitas vezes, apresentam-se como microcompósitos, em razão da quantidade de camadas de polieletrólitos ou da ineficiência do processo de recobrimento da partícula magnética com sílica. Esses dois procedimentos ainda apresentam baixo rendimento

---

[83] Guo, J., Yang, W., Deng, Y., Wang, C., Fu, S., *Small*, 2005, 737-743.
[84] Tu, C., Yang, Y., Gao, M. *Nanotechnology*, 2008, 19, 105601.
[85] Santra, S., Yang, H. S., Halloway, P. H., Staney, J. T., Mericle, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.,*2005, 127, 1656-1657.
[86] Gu, H. W., Zheng, X. X., Xu, B., *J. Am. Chem. Soc.,* 2004, 126, 5664-5665.
[87] Sahoo, Y., Goodarzi, A., Swihart, M. T., Ohulchanskyy, T. Y., Kaur, N., Furlani, E. P., Prasad, P. N.; *J. Phys. Chem. B.,* 2005, 109, 3879-3885.
[88] Corr, S. A., Rakovich, Y. P., Gun'ko, Y. K.; *Nanoscale Res. Lett.*, 2008, 3, 87-104.
[89] Quarta, A., Corato, R. D., Manna, L., Ragussa, A., Pellegrino, T.; *IEEE Trans. Nanobiosci.,* 2007, 6, 298-308.

e muitas etapas sintéticas. Entretanto, eles são mais comuns pois as propriedades ópticas dos fluoróforos dificilmente são suprimidas. Em contrapartida, a maioria das outras metodologias, acaba sofrendo com o problema se supressão por ressonância, uma vez que o núcleo magnético do nanocompósito acaba atuando como um absorvedor de fótons. Por essa razão, os trabalhos acabam não focando na qualidade óptica do compósito, mas apenas, na prova conceitual da eficácia do método.

1. 1 – Transferência de energia por ressonância de Förster (FRET)

Para espécies separadas por distâncias sub-nanométricas, a troca de energia direta é resultado da sobreposição das funções de onda e é caracterizada pela dependência exponencial negativa da distância de separação, R. Para grandes distâncias, entretanto, quando as sobreposições das funções de onda são negligenciadas, a transferência de energia a partir de acoplamentos dipolares é geralmente justificada de acordo com dois principais mecanismos.

Enquanto o primeiro mecanismo diz respeito às transferências radiativas, onde o fóton emitido pela espécie doadora é subsequentemente absorvido por uma outra espécie absorvedora desses fótons, o outro mecanismo é mediado pelas interações moleculares coulômbicas não-radiativas. Ambos mecanismos, o radiativo e o não-radiativo, requerem uma sobreposição entre a banda de emissão da espécie doadora e a banda de absorção da espécie receptora. De acordo com o tratamento fenomenológico de Förster para mecanismos não-radiativos, a transferência de energia para acoplamentos dipolares envolve uma dependência de R^{-6} [90,91].

Para tanto, podemos definir aquilo que se entende por distância crítica de Förster, R_0, entre o doador e o aceptor, distância na qual a transferência e o decaimento espontâneo do doador no estado excitado são igualmente prováveis, ou seja, metade decai por transferência de energia e metade decai por processos radiativos e não-radia-

[90] Förster, T.; *Ann. Phys.,* 1948, 437, 55-75
[91] Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2006, 3ed, Springer, NY

tivos. Pela Equação 37 podemos ver quais são as dependências dessa distância crítica.

$$R_0 = \left(\frac{9(\ln 10)\kappa^2 \phi_D}{128\pi^5 n^4 N_A} J \right)^{1/6} \quad (37)$$

para $J = \int_0^\infty f_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda$

onde k^2 é um fator de orientação dipolo-dipolo que varia de 0 a 4 e assume geralmente o valor de 2/3 do valor correspondente dos dipolos orientados, quando as moléculas estão livres para rotacionar em uma taxa que é muito mais rápida que a taxa de desativação do doador (média dinâmica isotrópica), ϕ_D^0 é o rendimento quântico do doador na ausência de transferência, n é o índice de refração do meio na faixa de comprimento de onda que a sobreposição espectral é relevante, (para água, n = 1,33), N_A o número de Avogadro e J o valor da integral de sobreposição das bandas de absorção e emissão, para ε_A sendo o coeficiente de extinção molar do aceptor. Valores típicos resultam em um R_0 na faixa de 4 a 8 nm[92].

1. 2 – Escolha da metodologia de ancoramento

O objetivo da presente tese foi desenvolver nanocompósitos magneto-fluorescentes a partir das nanopartículas de óxido de ferro e dos semicondutores nanocristalinos do tipo II-VI previamente sintetizados. Em relação às primeiras, realizamos a oxidação assistida para que diminuíssemos a capacidade do óxido em absorver radiação em decorrência da diminuição da contribuição da *IVCT* e, assim, diminuir os efeitos de supressão da fluorescência por ressonância. Já, em relação às segundas, procuramos obter rotas sintéticas que nos fosse possível obter o comprimento de onda de emissão que quiséssemos, dentro do espectro visível. Assim, escolhendo as emissões na região do verde e do vermelho poderíamos estudar os efei-

[92] Chou, K. F., Dennis, A. M.; *Sensors.,* 2015, 15, 13288-13325.

tos de sobreposição das bandas de absorção dos óxidos e de emissão dos *quantum dots.*

Em relação à escolha do método de ancoramento, dentre os mostrados na Figura 52, procuramos trabalhar nas condições em que o núcleo de óxido de ferro e o fluoróforo inorgânico estivessem o mais distante possível um do outro para que os efeitos de supressão fossem, mais uma vez, mitigados.

Primeiramente os métodos 5) e 6) foram excluídos de nossas pretensões iniciais. Uma vez que essas metodologias realizam o ancoramento direto de uma superfície na outra, a qualidade óptica do material final será muito afetada. Outro motivo pelo qual não realizamos qualquer tentativa nesse nível foi em decorrência do baixo rendimento obtido para esse tipo de material que é, geralmente, sintetizado por microemulsão. Como a qualidade do material vai estar relacionada com a espessura das camadas de recobrimento, estaremos desperdiçando material que foi ancorado, mas que está tão próximo do núcleo magnético, que acaba sofrendo supressão pela sobreposição das funções de onda (transferência de energia por Dexter).

Algumas tentativas de utilização do método 7) foram realizadas, mas sem sucesso. Esse método necessita que os grupamentos funcionais da superfície, geralmente grupamentos carboxílicos, sejam ativados por carbodiimidas (EDC) e hidroxissuccinimidas (NHS). Como mostraremos, ao final dessa tese, essas reações de acoplamento são difíceis de serem reprodutíveis, dispendiosas e tem um rendimento muito pequeno frente às nossas ambições de realizar a produção desses conjugados em larga escala. Para que esse método pudesse ser testado, uma nanopartícula de óxido de ferro foi funcionalizada com (3-aminopropri)trietoxysilano. Em seguida, realizamos o processo de ativação dos grupamentos carboxílicos dos *quantum dots* para que pudéssemos realizar a reação de amidação entre o grupamento amina da superfície da nanopartícula magnética e o grupamento carboxílico ativado dos *quantum*

dots. Não discutiremos o procedimento de síntese do óxido nem da tentativa de formação do compósito magneto-fluorescente para não estender em demasia o presente trabalho. Entretanto, cabe salientar que esse primeiro resultado foi muito importante para que pudéssemos prosseguir na tentativa de ancoramento a partir de outras rotas sintéticas.

Os procedimentos 2) e 4), se mostraram promissores quando utilizamos as nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas com as macromoléculas de ácido húmico e a carboxymetilcelulose. A utilização dessas plataformas de ancoramento para a formação desses compósitos favorece uma boa separação entre as partículas de óxido de ferro e os *quantum dots*. Entretanto, não podemos concluir muitas coisas ainda pois os resultados não têm se mostrado reprodutíveis. Outro fator importante na confecção desse tipo de material quando utilizamos essas macromoléculas, é no grande aumento de massa por partícula. Isso diminui drasticamente a qualidade magnética dos compósitos. Pensando na produção em larga escala, esbarramos num problema econômico, uma vez que a quantidade de macromoléculas presente no sistema induziria a utilização de uma quantidade muito grande de fluoróforos inorgânicos.

Nos restando poucas opções, partimos para as tentativas do método 3). O objetivo aqui foi tentar realizar o recobrimento com SiO_2 dos *quantum dots* na presença das nanopartículas de óxido de ferro. Entretanto, para isso, não poderíamos utilizar esses materiais magnéticos dispersáveis em água. Precisávamos recorrer às sínteses por termodecomposição para gerar nanopartículas que fossem solúveis em ciclohexano. Essa síntese inicia-se com a adição de 20 mmol (5,4 g) de $FeCl_3.6H_2O$ em um balão de três vias de 1000 mL (balão 1) juntamente com 60 mL de água previamente desaerada por trinta minutos. Equipado com condensador e agitador mecânico, a agitação deve manter-se constantemente ligada em 320 rpm. Em seguida são adicionados ao balão 1, 80 mL de etanol (C_2H_5OH), 140 mL de n-hexano (C_6H_{14}) e 19 mL de ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$). Concomitantemente, 60 mmol (2,4 g) de NaOH são

adicionados ao balão 1. O sistema é então deixado sob refluxo por quatro horas. Após o período mencionado o material contido no balão 1 é colocado em um funil de separação e lavado três vezes com água. Em seguida, o material é então colocado em banho maria por vinte e quatro horas. No mesmo recipiente do banho maria, são adicionados mais 3,2 mL de ácido oleico e 125 mL de 1-octadeceno ($C_{18}H_{36}$). Esse novo sistema, por conseguinte, é transferido para um balão de 250 mL (balão 2) equipado com um sistema de purga de nitrogênio ($N_{2(g)}$) industrial e aquecido até 315 ºC durante uma hora. O material gerado é então resfriado e armazenado.

Não cabe aqui desenvolver a discussão por trás das sínteses por termodecomposição pois a presente tese objetivou desenvolver rotas de síntese em água. Entretanto, cabe apenas salientar que, para essa tentativa, precisamos recorrer às sínteses em octadeceno. Apesar de ter gastado certo tempo no desenvolvimento desses materiais em meio orgânico, não usarei o presente espaço para discorrer sobre essas sínteses. Por isso, a Figura 53 mostra um resumo das etapas desenvolvidas durante a tentativa de realização do método 3), descrito na Figura 52.

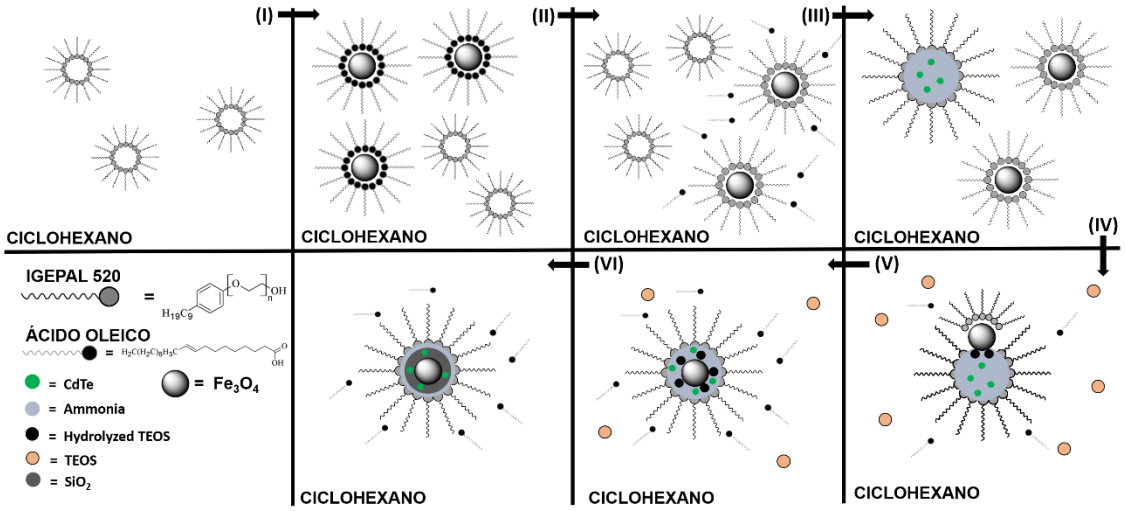


Figura 53. Representação esquemática do processo de formação das nanopartículas magnéticas com CdTe recobertas com tetraetilortosilicato (TEOS). As setas indicam as principais etapas de adição. (I) Adição da suspensão de partículas magnéticas. (II) Adição do ácido oleico. (III) Adição da suspensão dos *quantum dots*. (IV), (V) e (VI) Processo de hidrólise, condensação e formação do recobrimento.

Essas nanopartículas foram sintetizadas a partir da dispersão de IGEPAL CO-520 em 11 mL de ciclohexano usando ultrassom em 10 min em um balão de 50 mL de três vias. Em seguida, uma suspensão de nanopartículas magnéticas recobertas com ácido oleico produzidas por termodecomposição (2,5 $mg.mL^{-1}$) foi adicionada ao sistema em contínua agitação e, também, uma suspensão de CdTe@3MPA em hidróxido de amônio. A hidrólise e a condensação devem acontecer na interface água/ciclohexano recobrindo o núcleo magnético na presença dos semicondutores fluorescentes. O problema enfrentado pelo método nos mostrou a necessidade de manter um distanciamento entre o núcleo magnético e o agente fluorescente. Como as propriedades desses materiais sintetizados ficaram aquém do desejado e, para nossos propósitos, a síntese em larga escala dessa metodologia seria inviável, esse foi outro procedimento que não continuamos com as investigações. Entretanto, assim como os outros insucessos na produção do nanocompósito magneto-fluorescente, esse método foi extremamente importante para que comprovássemos a necessidade de garantir que as nanopartículas fiquem distantes umas das outras.

Portanto, a seguir, iniciaremos as discussões a respeito dos resultados obtidos na formação dos nanocompósitos magneto-fluorescentes pelo método da formação da bicamada, na presença de nanopartículas carregadas negativamente. Usaremos, para tanto, as nanopartículas de maghemita recobertas com citrato e os semicondutores nanocristalinos do tipo II-VI que emitem na região do verde e do vermelho.

2 – Resultados e Discussão

O desenvolvimento e a fabricação de materiais que contêm simultaneamente mais de uma funcionalidade, denominados materiais multifuncionais, é atualmente uma área ativa na pesquisa científica com um grande potencial nas mais diversas aplicações tecnológicas. Em particular, a união de dois tipos de nanocristais com propriedades distintas, como por exemplo a maghemita e os *quantum dots* do tip II-VI, embora desafiadora, pode ser crítica na geração de novas propriedades.

O objetivo principal da presente tese foi desenvolver uma nanopartícula conjugada magneto-fluorescente que apresentasse boas propriedades óptico-magnéticas. Para tanto, escolhemos uma nova abordagem de síntese, com o uso do CTAB como ligante e espaçador, para prevenir os processos de supressão.

Inicialmente, precisávamos calcular as concentrações de partida, em $mol.L^{-1}$, das suspensões de óxido de ferro e de *quantum dots* para que pudéssemos testar algumas condições sintéticas diferentes. Como é difícil sabermos quais são essas concentrações, uma vez que é difícil saber o número de mols presentes na suspensão, fizemos algumas suposições como as que seguem. A primeira coisa que precisamos saber é o tamanho médio das partículas. No caso das nanopartículas de óxido de ferro, 14 nm. Já, no caso dos semicondutores do tipo II-VI, 4 nm para as que emitem na região do verde e 8 nm para as que emitem na região do vermelho. A partir desse dado, e sabendo qual é o tamanho da célula unitária bem como seus respectivos formatos (cubica para ambas), podemos estimar o número de células unitárias presentes em uma única partícula.

No caso da maghemita, temos 21 átomos de ferro e 32 átomos de oxigênio (ou 10,5 combinações de Fe_2O_3). Já, para o caso dos *quantum dots* de CdTe, temos 4 átomos de cádmio e 4 átomos de telúrio (ou 4 combinações de CdTe). O tamanho do parâmetro de rede da célula cúbia da maghemita é de 0,83474 nm e o tamanho do

parâmetro de rede da blenda de telureto de cádmio é de 0,648 nm. Dessa maneira, dividindo o valor do volume das partículas (assumindo que são perfeitamente esféricas) pelo volume dos cubos, multiplicado pela quantidade de combinações de Fe_2O_3 e CdTe, teremos o número dessas combinações em apenas uma única partícula. Para $6{,}022141.10^{23}$ partículas, conseguimos supor a quantidade de combinações Fe_2O_3 e CdTe em um mol dessas partículas.

Para uma massa de CdTe igual a $3{,}98547.10^{-22}$ g e de Fe_2O_3 igual a $2{,}65174.10^{-22}$ g, conseguimos saber quantos gramas de partículas temos em apenas um mol de partículas. Por fim, se soubermos a concentração das suspensões em $g.L^{-1}$, saberemos a concentração em $mol.L^{-1}$.

Considerando uma suspensão de óxido de ferro, cuja concentração em $g.L^{-1}$ é de 0,4, podemos dizer que a concentração da suspensão está próxima de $9{,}6.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$. Em 2 mL, temos então $1{,}92.10^{-7}$ mol de partículas de óxido de ferro. Nesse momento, devemos adicionar uma quantidade de CTAB suficientemente alta para que possamos garantir que toda a superfície da partícula seja recoberta e que o excesso de surfactante promova a interação lateral intercadeia.

O raio de projeção do CTAB vale cerca de 4 Å. Portanto, a área de projeção na partícula seria de $5{,}02.10^{-19}$ m^2. Para um tamanho médio de nanopartícula de 14 nm, a área superficial por partícula será de $6{,}15.10^{-16}$ m^2. Esse valor nos faz estimar a quantidade de CTAB por partícula que deveríamos adicionar (1227 moléculas por partícula). Como temos $1{,}92.10^{-7}$ mol de partículas de ferro, ou $1{,}16.10^{17}$ partículas, devemos adicionar $1{,}41.10^{20}$ moléculas de CTAB, ou $2{,}36.10^{-4}$ mol de CTAB. Resolvemos adicionar o dobro do valor, cerca de 5.10^{-4} mol, para garantirmos a formação da dupla camada. Em relação aos *quantum dots*, variamos as condições reacionais para que, empiricamente, chegássemos na melhor relação entre a qualidade magnética e óptica. A Figura 54 esclarece alguns pontos.

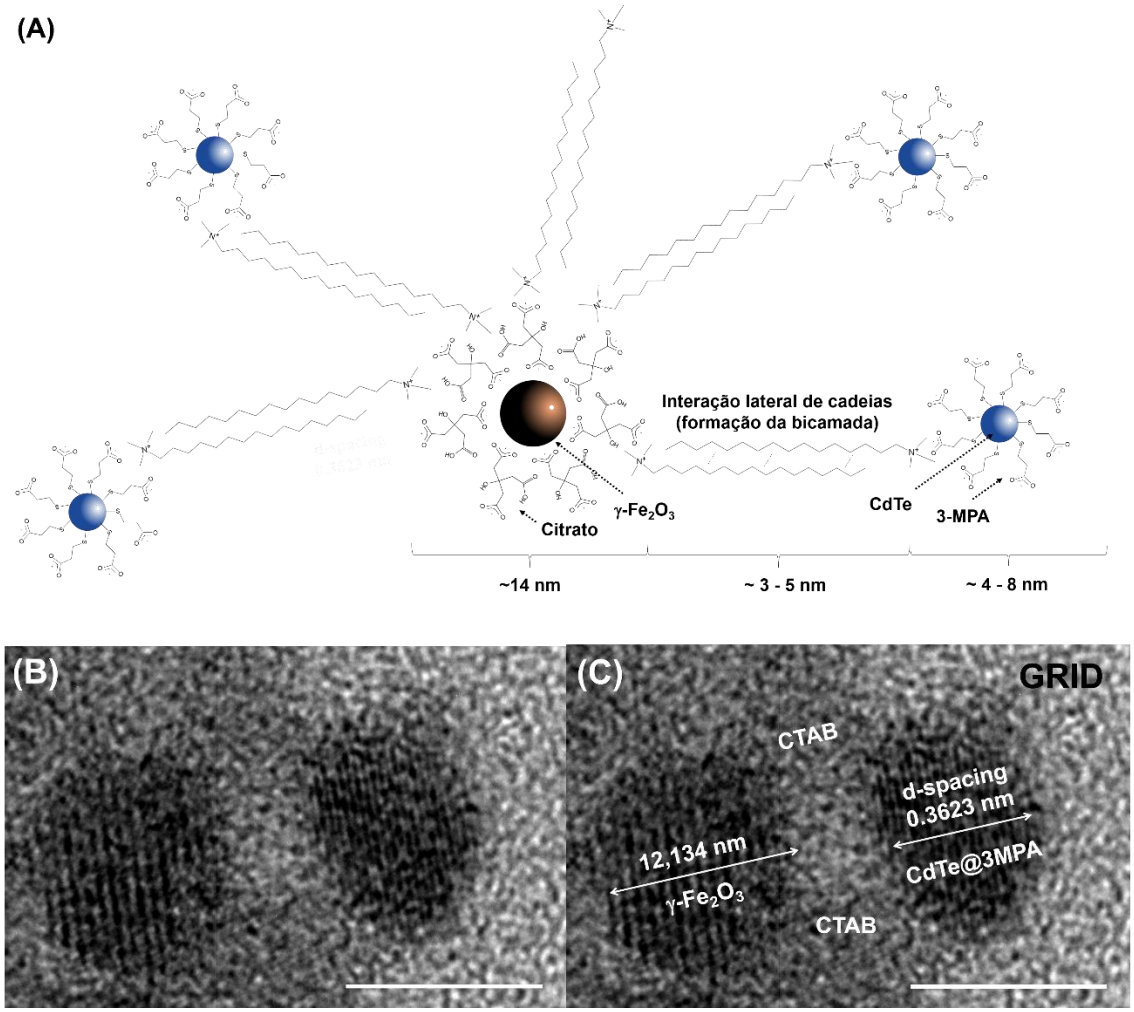


Figura 54. (A) Representação pictórica da formação do nanocompósito magneto-fluorescente. (B) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do nanocompósito formado. (C) Diferenciação entre as partículas pelo espaçamento interplanar. Em destaque, o CTAB atuando como espaçador.

Como podemos ver, a Figura 54(A) mostra esquematicamente como acontece a formação do nanocompósito. Essa sugestão é aleatória uma vez que encontramos, por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, formações semelhantes e formações de apenas duas partículas como mostrado na Figura 54(B). Nesse caso, pudemos diferenciar as partículas pela elucidação da imagem. As diferenças entre os espaçamentos interplanares nos permitiram afirmar que se tratam de partículas diferentes, que estão separadas por uma distância de 4 nm. Como podemos notar, o

CTAB acabou funcionando como uma ponte, em duas regiões diferentes. Entretanto, para que pudéssemos estudar os fenômenos relacionados à supressão da fluorescência, usamos as nanopartículas semicondutoras do tipo II-Vi que emitiam no verde, MaghNP@QDG, e no vermelho, MaghNP@QDR. A Figura 55 mostra os resultados das caracterizações ópticas e magnéticas dos nanocompósitos formados com os *quantum dots* que emitem no verde e no vermelho.

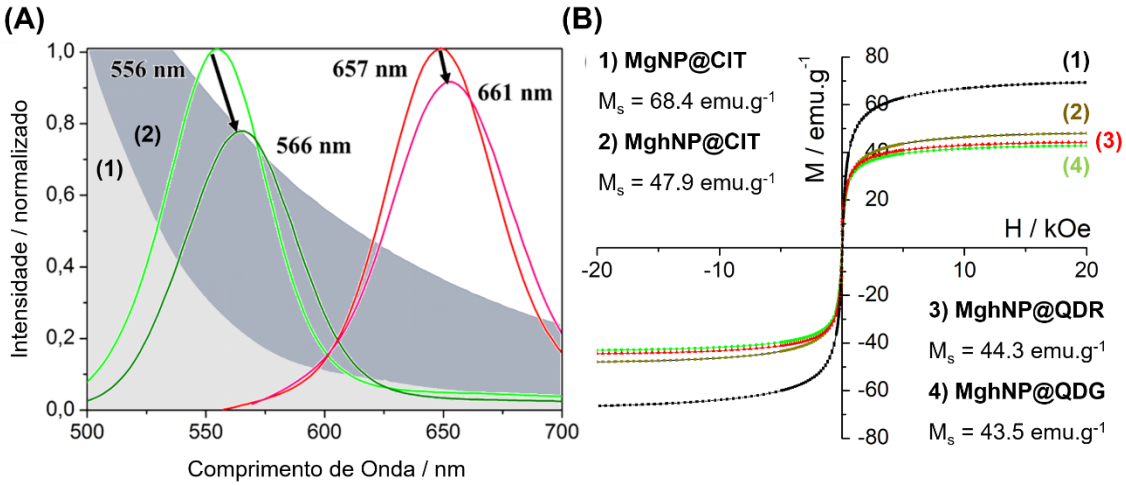


Figura 55. (A) Características ópticas dos nanomateriais de partida e dos nanocompósitos magneto-fluorescentes formados. (B) Curvas de magnetização *versus* campo aplicado para as amostras antes e após a oxidação assistida e, para os nanocompósitos magneto-fluorescentes.

A Figura 55(A) apresenta muitas informações importantes. Primeiramente, as indicações 1) e 2) dizem respeito aos espectros de absorção da MaghNP@CIT e da MagNP@CIT respectivamente. Como fica claro, após o processo de oxidação assistida, a capacidade do material em absorver radiação diminui drasticamente, como já discutido, em razão da inexistência das transferências de carga por intervalência. Em verde, estão indicados os espectros de fluorescência (excitação em 365 nm), para o *quantum dot* puro que emite no verde e para o conjugado, MaghNP@QDG. Como podemos ver, acontece uma sobreposição das bandas de absorção e de fluorescência mesmo após a oxidação assistida. Por esse motivo, podemos justificar a queda da

fluorescência e seu pequeno deslocamento em decorrência das interações do semicondutor do tipo II-VI com o núcleo magnético.

Em vermelho, estão indicados os espectros de fluorescência (excitação em 365 nm), para o *quantum dot* puro que emite no vermelho e para o nanocompósito, MaghNP@QDR. Como fica claro, a sobreposição das bandas de absorção e de fluorescência, após a oxidação assistida, é praticamente irrisória. Isso de fato contribuiu para a pequena queda de fluorescência após a formação do nanocompósito. A Figura 55(B) mostra as curvas de magnetização *versus* campo aplicado. Como podemos ver, após a formação do nanocompósito, a magnetização de saturação, por massa de amostra, cai muito pouco, evidenciando que o distanciamento entre as partículas é suficientemente grande para impedir que o núcleo magnético sofra qualquer interferência na presença de um campo magnético externo.

Esses resultados corroboram para a importância do CTAB como ligante e espaçador. Usando um semicondutor nanocristalino do tipo II-VI, que emite no vermelho, no ancoramento da superfície de uma nanopartícula de óxido de ferro não-estequiométrico, evitamos os processos de supressão por ressonância e garantimos o cumprimento da distância crítica de Förster, R_0. A Figura 56 mostra uma sequência de fotos tiradas durante a aplicação de um campo externo nos nanocompósitos.

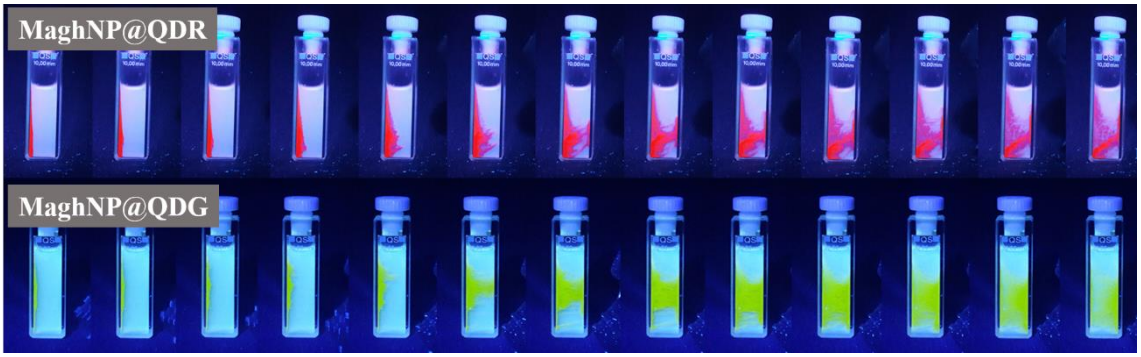


Figura 56. Sequência de fotos tiradas durante a aplicação de um campo magnético externo às nanopartículas conjugadas magneto-fluorescentes, MaghNP@QDR e MaghNP@QDG, dispersos em acetona.

3 – Conclusões Parciais

O terceiro capítulo da presente tese buscou mostrar algumas maneiras de se sintetizar as nanopartículas conjugadas magneto-fluorescentes e as dificuldades por trás dos métodos, em decorrência dos processos majoritariamente favoráveis de supressão da fluorescência.

Como vimos, quando o fluoróforo está muito perto, as supressões acontecem por combinação das funções de onda. A partir do momento em que essa sobreposição não é mais favorecida pelo distanciamento do agente fluorescente da superfície do óxido, processos radiativos e não-radiativos passam a ser os responsáveis pela diminuição das propriedades ópticas dos nanocompósitos. Esses mecanismos acontecem quando a banda de absorção de um agente aceptor de fótons sobrepõe a banda de emissão do doador de fótons. Por esse motivo, muitos dos métodos mostrados passam a produzir materiais cujas propriedades ópticas não são interessantes sob o ponto de vista de determinadas aplicações.

Assim sendo, utilizamos uma rota sintética na qual fosse possível separar as nanopartículas de maneira eficaz e que esse espaçador atuasse, também, na estabilidade do material. Pelo melhor de nossos conhecimentos, essa é a primeira vez que uma abordagem dessas é usada na formação de um nanocompósito magneto-fluorescente, a partir da utilização de CTAB e de um oxido não-estequiométrico.

Portanto, pudemos provar conceitos ao mesmo tempo em que foi possível obter um nanocompósito de maneira reprodutível e com qualidades suficientes para a aplicação que será mostrada no capítulo seguinte.

CAPÍTULO 4

ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS

1 – Introdução

Os Ensaios Não Destrutivos (END) são protocolos procedimentais realizados em materiais acabados ou semiacabados, para verificar a existência de descontinuidades e/ou defeitos estruturais, sem alterar suas características físicas, químicas, mecânicas e dimensionais[93-94].

Estes ensaios constituem uma das principais ferramentas na fabricação, construção, montagem, inspeção e manutenção dos materiais e produtos, contribuindo para significativa redução de custos, aumento da confiabilidade do produto e eficácia no controle de qualidade, nos mais diversos setores da economia como nos petroquímicos, nucleares, aeroespaciais, siderúrgicos, ferroviários, navais, eletromecânicos e automotivos

Dentre os métodos mais usuais de END estão os ensaios visuais, os líquidos penetrantes, as partículas magnéticas, o ultrassom, a radiografia (Raios X e Gama), as correntes parasitas, as análises de vibrações, as termografias, as emissões acústicas, as estanqueidades e as análises de deformações[95-97].

---

[93] Definição da Associação Brasileira de Ensaios Não Destrutivos e Inspeção (Abendi)
[94] Cartz, L.; *Nosdestructive Testing*. A S M International, 1995.
[95] Garcia, A., Spim, J. A., Santos, C. A.; *Ensaios dos Materiais*, 2000, LTC, Rio de Janeiro
[96] ASTM International, ASTM E1316-13a; *Standard Terminology for Nondestructive Examinations*, 2013.
[97] Mix, P. E.; *Introduction to Nondestructive Testing: A Training Guide*, 2005, John Wiley & Sons.

Os ensaios por partículas magnéticas (EPM), em específico, são usados na detecção de descontinuidades superficiais e subsuperficiais, como por exemplo, trincas, junta fria, inclusões, gota fria, dupla laminação, dobramentos e segregações em materiais ferromagnéticos.

O método de ensaio está baseado na geração de um campo magnético que percorre toda a superfície do material magnetizável. Essas linhas magnéticas de fluxo induzido quando encontram uma descontinuidade transversal, seja ela superficial ou subsuperficial, como mostrado na Figura 57, desviam-se de sua trajetória, criando assim uma região cujo campo é maior do que no restante do material. Nesse momento, as partículas magnéticas aplicadas são atraídas às regiões descontínuas da superfície, formando assim uma clara indicação de defeito. Em seguida, as análises são realizadas por meio de leitores ópticos ou, na sua vasta maioria, por inspeção visual. Por esse motivo, se faz necessário o uso de partículas que apresentem propriedades luminescentes que facilitem a identificação da fratura.

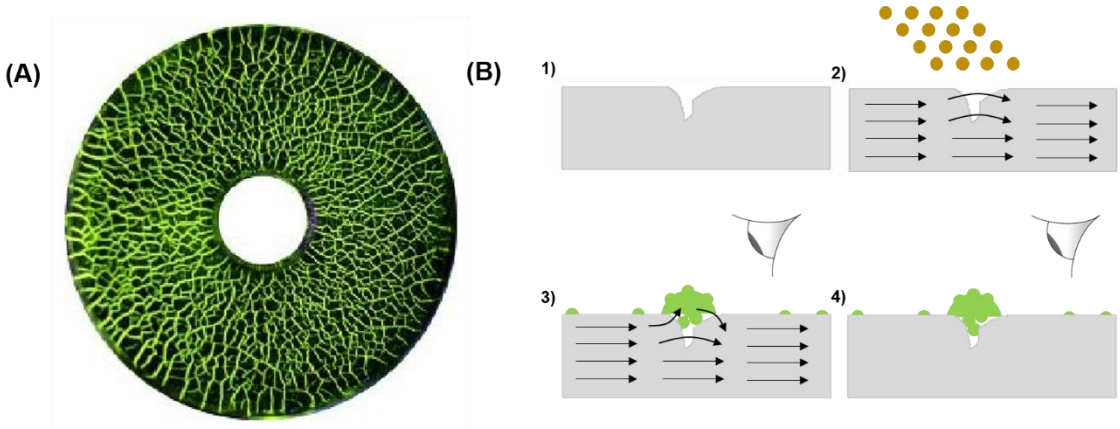


Figura 57. (A) Corpo de prova padrão para controle de qualidade das partículas magnéticas. (B) Representação esquemática do ensaio por partículas magnéticas. Na presença do fluxo de campo, as partículas são aplicadas. Em seguida, elas se depositam preferencialmente nas fissuras da peça, que serão identificadas após inspeção visual.

Para que as descontinuidades sejam detectadas é importante que elas sejam "interceptadas" ou "cruzadas" pelas linhas do fluxo magnético induzido. Consequentemente, a peça deverá ser magnetizada em pelo menos duas direções defasadas de 90°. Para realizar este ensaio, são utilizados yokes (máquinas portáteis manuais) ou equipamentos de magnetização estacionários para ensaios seriados ou padronizados[96,98,99].

1. 2 – Metal-Chek do Brasil Ind. E Com. LTDA

A Metal-Chek é uma empresa 100% nacional, líder no mercado para ensaios não destrutíveis pelos métodos de líquido penetrante (EPL) e partículas magnéticas (EPM), utilizados na produção e manutenção de peças de metal, cerâmica, plástico e outros materiais não porosos e fornecedora direta para clientes em todo o Brasil. Comercializa e produz toda a linha de consumíveis para EPL e EPM e acessórios para a realização desses ensaios. Revende e importa luminárias especiais para ensaios pelos métodos com fluorescência, assim como acessórios especiais para medição de luz e campo magnético.

Indústria, situada na cidade de Bragança Paulista, em uma área de 10.000 m², suas áreas produtivas são divididas entre o setor de ELP, setor de EPM e setor aeronáutico. Desde sua fundação, a empresa se diferencia pela qualidade de seus produtos e serviços associados. Mantém **amplo estoque** de produtos para **pronta entrega**, para que todos os pedidos colocados sejam atendidos de forma **eficiente**.

Os produtos Metal-Chek têm seus parâmetros de fabricação controlados conforme AMS 2644 e PETROBRAS N 2370 para atender às normas PETROBRAS N1596 e N1598, Código ASME seção V, JIS Z 2343, ISO 3452, ASTM E 1417, E 1444 e E 709. Já os sistemas de gestão da Metal-Chek são certificados conforme ISO 9001:

[96] ASTM International, ASTM E1316-13a; *Standard Terminology for Nondestructive Examinations*, 2013.
[98] Geis, D.; *ASTM Annual Conference*, 2015.
[99] ASTM International, ASTM E1444/E1444M-05; *Standard Practice for Magnetic Particle Testing*, 2011,

2008 e NBR 15100:2010.

A parceria com a Metal-Chek iniciou-se em 2015 quando procuraram o laboratório para melhorias de suas partículas. Em linhas gerais, o processo de produção das partículas magneto-fluorescentes pela Metal-Chek usa uma resina polimérica de ureia/formal para realizar a união do fluoróforo orgânico, que eles compram, com os núcleos de óxido de ferro, que eles também compram. Esse processo utiliza fornos, solventes orgânicos e uma quantidade muito grande de pigmento (até 60% m/m). Um ponto importante para destacarmos está na dificuldade de se diminuir mecanicamente o tamanho dessas partículas o que acaba impondo uma série de restrições ao material, uma vez que a área superficial para reação de polimerização é baixa e a maior parte da massa do pigmento (responsável pelo custo majoritário do produto) exposta à iluminação é menor ainda. Tudo isso torna o produto final mais caro e a grande quantidade de material diamagnético diminui drasticamente a sensibilidade na detecção de defeitos.

Em decorrência da concorrência que a empresa vem enfrentando frente aos conglomerados internacionais que apresentam produtos de qualidade técnica superior, a parceria entre a Metal-Chek e o LQSN-USP foi estabelecida pelo convênio de três anos, número 5415, número de processo 17.1.00778.46.8, para o desenvolvimento de melhorias no processo produtivo desses materiais magneto-fluorescentes e no aumento de escala dos atuais materiais que estão sendo desenvolvidos dentro do LQSN. Uma das partes do convênio diz respeito a utilização das nanopartículas de maghemita como plataforma de ancoramento dos *quantum dots* para o uso em Ensaios Não Destrutíveis.

Como testes preliminares, mostraremos aqui a capacidade dos materiais desenvolvidos na presente tese em identificar fendas com magnetização remanescentes, em corpos de prova, para que possamos tentar aumentar a escala de produção, em um futuro próximo, e começar a usá-los em testes pilotos.

2 – Resultados e Discussão

Uma vez tendo desenvolvido um novo material com propriedades que podem suprir as necessidades de um END, precisamos nos questionar sobre alguns pontos. O grande problema de se utilizar um material desse tipo é a existência de metais pesados na amostra. Como as peças são lavadas após os ensaios, fica o questionamento sobre o material de descarte. Para onde vai? E os operadores dos ensaios? Quais as precauções que devem tomar para o uso desses materias? Quais normas devem enquadrar a utilização das MaghNP@QD? Esses questionamentos não são fáceis de responder e serão levados em conta num futuro próximo durante o desenvolvimento do pós-doutorado.

Entretanto, precisamos destacar que, um grande benefício de utilizarmos os *quantum dots* é a possibilidade de trabalharmos com concentrações muito pequenas de fluoróforos, na ordem de 10^{-6} $mol.L^{-1}$, em decorrência de suas excepcionais propriedades ópticas e estabilidade em ambientes relativamente hostis. O abalo disso não recai somente sobre o argumento ambiental. Utilizar uma concentração extremamente baixa de material fluorescente é capaz de reduzir os custos do processo de produção do nanocompósito. Se essa concentração entra dentro de um limite mínimo estabelecido pela Abendi, as preocupações referentes ao usuário e ao descarte não serão mais um problema.

Só que para podermos entrar nesses méritos, precisamos, antes, realizar o primeiro teste de eficiência do material. Esse teste geralmente é realizado em cartões específicos que possuem listras com magnetização remanescente[100]. A Figura 58 mostra os resultados obtidos para os dois materiais finais desenvolvidos durante o doutorado quando aplicados sob um cartão com o intuito de constatar a existência de fendas magnéticas que não são visíveis a olho nu.

[100] Betz, C. R. *Principles of Magnetic Particle Testing*, 1967, Magnaflux.

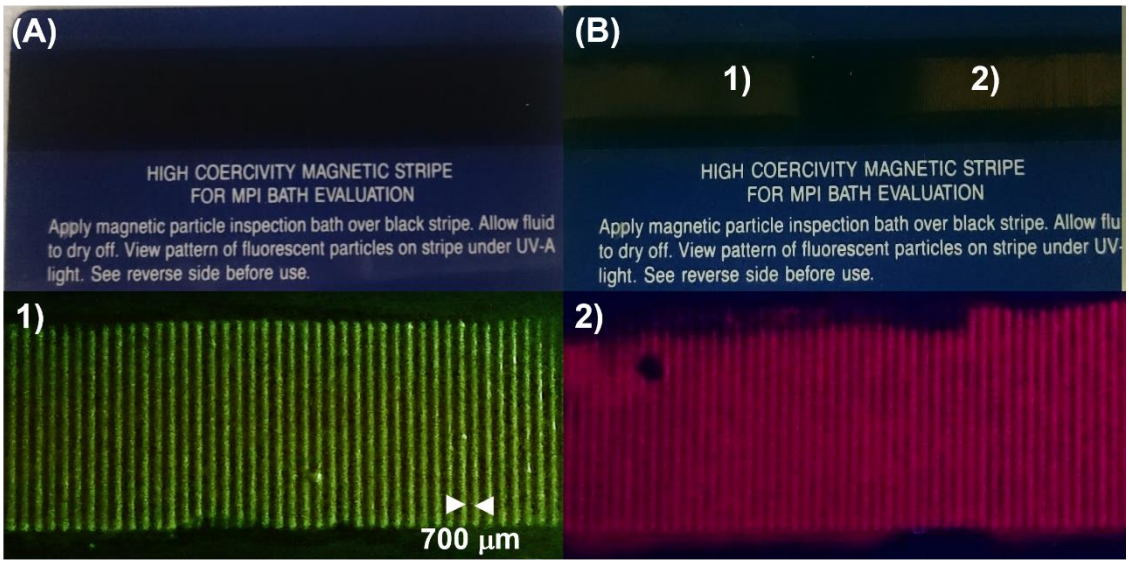


Figura 58. (A) Cartão magnético utilizado no primeiro teste de eficiência das partículas. Como podemos ver, não é possível visualizar as linhas magnetizadas. (B) Após a aplicação da suspensão em cima das fendas, é possível observar que elas assumem uma orientação específica. Em destaque, 1) representa a região em que as MaghNP@QDG foram colocadas. Em 2), a região em que as MaghNP@QDR.

Esse teste inicial de sucesso mostrou que os nanocompósitos se mostraram eficientes na identificação das fendas do cartão, separadas por 700 μm. Essa primeira análise abriu portas para que pudéssemos começar a pensar nas produções em larga escala, juntamente com a Metal-Chek, bem como na tentativa de instauração de melhorias no processo produtivo da empresa a partir de conceitos adquiridos durante a confecção dessas nanocompósitos magneto-fluorescentes.

3 – Conclusões Parciais

O quarto e último capítulo da presente tese buscou finalizar as discussões dos dois principais nanocompósitos magneto-fluorescentes produzidos, quando aplicados no cartão de prova para identificação da tarja magnética. Esses nanomateriais híbridos multifuncionais apresentaram resultados satisfatórios para o primeiro teste realizado.

Esse resultado obtido, como mostrado na Figura 58, abriu um horizonte de opções frente aos trabalhos conjuntos com a Metal-Chek. O estabelecimento do convênio entre a USP e a empresa possibilitarão, agora, que novos testes comecem a ser realizados. Também será possível, agora, iniciarmos os trabalhos de aumento de escala, que já iniciamos, mas que não serão mostrados no presente trabalho.

Entretanto, a utilização de um novo produto dentro do mercado de ensaios não destrutivos se torna desafiador e encontra certa resistência pois os processos já estão bem estabelecidos pela Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos e Inspeção. Outras questões como contaminação, descarte de resíduos, estabilidade e economia de gasto também não são tão simples de serem discutidos quando passamos de uma escala laboratorial para uma escala piloto.

Esse capítulo conclui, portanto, todo a linha de raciocínio desenvolvida na tese. Primeiro fabricamos e desenvolvemos três novas nanopartículas de óxido de ferro. Em seguida, conseguimos controlar a emissão de diferentes tipos de semicondutores de CdTe a partir de uma nova proposta de rota sintética. Por fim, usando um surfactante que atuou como ligante e espaçador das nanopartículas, conseguimos gerar os nanocompósitos magneto-fluorescentes que foram usados com sucesso na identificação de fendas magnéticas de cartões de prova.

IV – TRABALHOS PARALELOS E COLABORAÇÕES

Esse tópico será destinado aos trabalhos paralelos realizados durante o desenvolvimento da tese. Dentre eles, os resultados obtidos durante o período sanduíche na Royal Institute of Technology, Suécia, bem como os trabalhos desenvolvidos em parceria com os colégios Sesi, Santa Cruz e Porto Seguro.

1) Marcação fluorescente de células epiteliais que apresentam fator de necrose tumoral

Uma vez tendo decidido pelo início das atividades com os semicondutores nanocristalinos do tipo II – VI, era importante que passássemos a conhecer melhor suas propriedades, funcionalidades e limitações. Para tanto, com esse intuito, me inscrevi no Programa de Doutorado Sanduiche no Exterior (PDSE), benefício esse, oferecido pela CAPES, para a realização de algumas atividades na Royal Institute of Technology, Suécia. O objetivo principal era tentar aplicar os materiais sintetizados no Brasil na identificação de células que possuíam fator de necrose tumoral. Para tanto, precisávamos entender, primeiro, como que as nanopartículas produzidas aqui se comportariam em diferentes meios e condições sintéticas.

A Figura 59 mostra um compilado inicial de caracterizações e concentrações usadas nos ensaios de modificação da superfície para o ancoramento de uma proteína para o reconhecimento da célula que apresentava fator de necrose tumoral e pudessemos, assim, diferenciá-las das células saudáveis. Entretanto, as reações de ativação do 3-MPA com EDC/Sulfo-NHS, não se mostraram reprodutíveis, principalmente pelo fato de não conseguirmos controlar a quantidade de camadas de 3-MPA na superfície dos *quantum dots.*

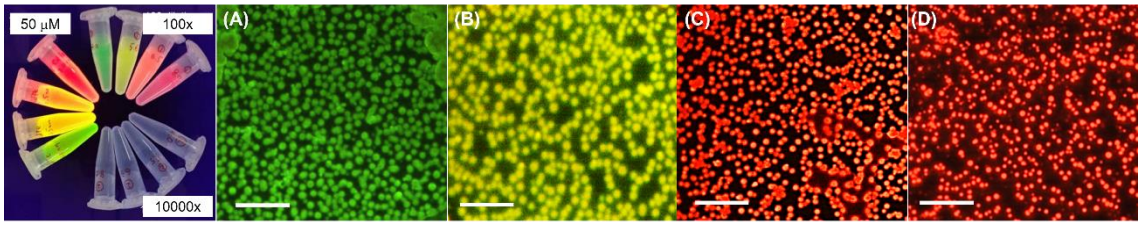


Figura 59. (Esquerda) Concentrações utilizadas nos ensaios de modificação de superfície. (A) – (D) Imagens por microscopia de fluorescência para os *quantum dots* que emitem no verde, no amarelo, no laranja e no vermelho. A barra de escala é de 10 μm.

Desse modo, acabei tendo que sintetizar novos semicondutores utilizando protocolos previamente desenvolvidos pelo SciLifeLab, e propor uma rota de ancoramento da proteína na superfície desses semicondutores. Inicialmente, 0,120 g (1,5 mmol) de selênio e 2,5 mL de trioctilfosfina (TOP) são misturados em um balão de três vias. A mistura é então aquecida até 100 °C sob atmosfera de nitrogênio e, então, evacuada por vários minutos. Durante o processo de dissolução de Se, deixar o nitrogênio passando. Após total solubilização, selar o procursor, Se-TOP, como mostra o esquema a seguir.

O presursor de cádmio é formado a partir de 71,2 mg (0,55 mmol) de CdO, 1,37 g (4,85 mmol) de ácido oleico e 4 mL de octadeceno. Todos são colocados em um mesmo balão de três vias, evacuados por 45 minutos a 100 °C e depois, mantidos a 240 °C sob fluxo de nitrogênio até o cádmio ser dissolvido completamente e a solução ficar incolor.

O precursor de zinco é formado a partir de 45,2 mg (0,56 mmol) de ZnO, 1,37 g (4,85 mmol) de ácido oleico e 4 mL de octadeceno. Todos são colocados em um mesmo balão de três vias, evacuados por 45 minutos a 100 °C e depois, mantidos a 310 °C sob fluxo de nitrogênio até o zinco ser dissolvido completamente e a solução ficar incolor.

Quanto ao precursor $Cd_{0,5}Zn_{0,5}$, 22,6 mg (0,20 mmol) de ZnO, 35,6 mg (0,27 mmol) de CdO, 1,37 g (4,85 mmol) de ácido oleico e 4 mL de octadeceno são colocados num mesmo balão de três vias e evacuados por 45 minutos a 100 °C. Então, a mistura é aquecida até 300 °C sob fluxo de nitrogênio até o zinco e o cádmio ficarem completamente solubilizados e a solução ficar incolor.

Por fim, o precursor de enxofre é preparado a partir de 25,6 mg (0,8 mmol) de enxofre elementar e 8 mL de octadeceno. Ambos são colocados em um balão de três vias e evacuados por 30 minutos a 120 °C até o enxofre dissolver e a solução ficar incolor.

A preparação do núcleo de CdSe se deu da seguinte maneira. Em um balão de três vias de 50 mL são colocados 13 mg (0,1 mmol) de CdO, 56 mg (0,2 mmol) de ácido tetradecilfosfiônico (TDPA) 0,35 g (13 mmol) de octadecilamina (ODA) e 0,65 g (1,7 mmol) de óxido de trioctilfosfina (TOPO) e evacuados por 30 miutos a 100 °C. Em seguida, a mistura é então aquecida até 330 °C sob fluxo de nitrogênio até ficar incolor. A mistura é estão ressfriada até 275 °C. Nesse ponto, 0,6 mmol do precursor Se-TOP é injetado sob a mistura reacional. A temperatura irá cair para 260 °C logo após a injeção e deverá permanecer nesse valor por 5 minutos para o crescimento do núcleo de CdSe. Após a síntese, a suspensão é resfriada até 100 °C e acetona é adicionada durante os processos de lavagem.

Os processos de recobrimento são realizados logo em seguida. Em um balão de três vias de 50 mL, são colocados 1g (4 mmol) de ODA e 4 mL de octadeceno para, logo após, serem evacuados por 30 minutos a 100 °C. Os núcleos previamente dissolvidos em clorofórmio são então adicionados a essa última solução. A suspensão resultante é então evacuada por 30 minutos. Em seguida, aquecida até 230 °C sob fluxo de nitrogênio. Durante essa etapa, os precursores de cádmio, zinco e enxofre são adicionados gradualmente para que seja possível o crescimento camada por camada

(o intervalo de tempo para o crescimento de cada camada é de 8-10 minutos a 230 °C). A ordem de adição é: Cd (0,2 mL), S (0,3 mL), Cd (0,4 mL), S (0,4 mL), $Cd_{0,5}Zn_{0,5}$ (0,5 mL), S (0,5 mL), Zn (0,6 mL), S (0,6 mL) e Zn (0,7 mL).

Após a adição de todas as camadas, a temperatura é ajustada para 260 °C e mantida por 30 minutos. Então o material final desejado é obtido. Importante destacar que a variação da ordem e das quantidades dos precursores, gera um material final diferente. A Figura 60 mostra um exemplo de *quantum dot* obtido e que foi usado nos testes biológicos de identificação das células com o fator de necrose tumoral. São também mostradas suas propriedades ópticas e morfológicas.

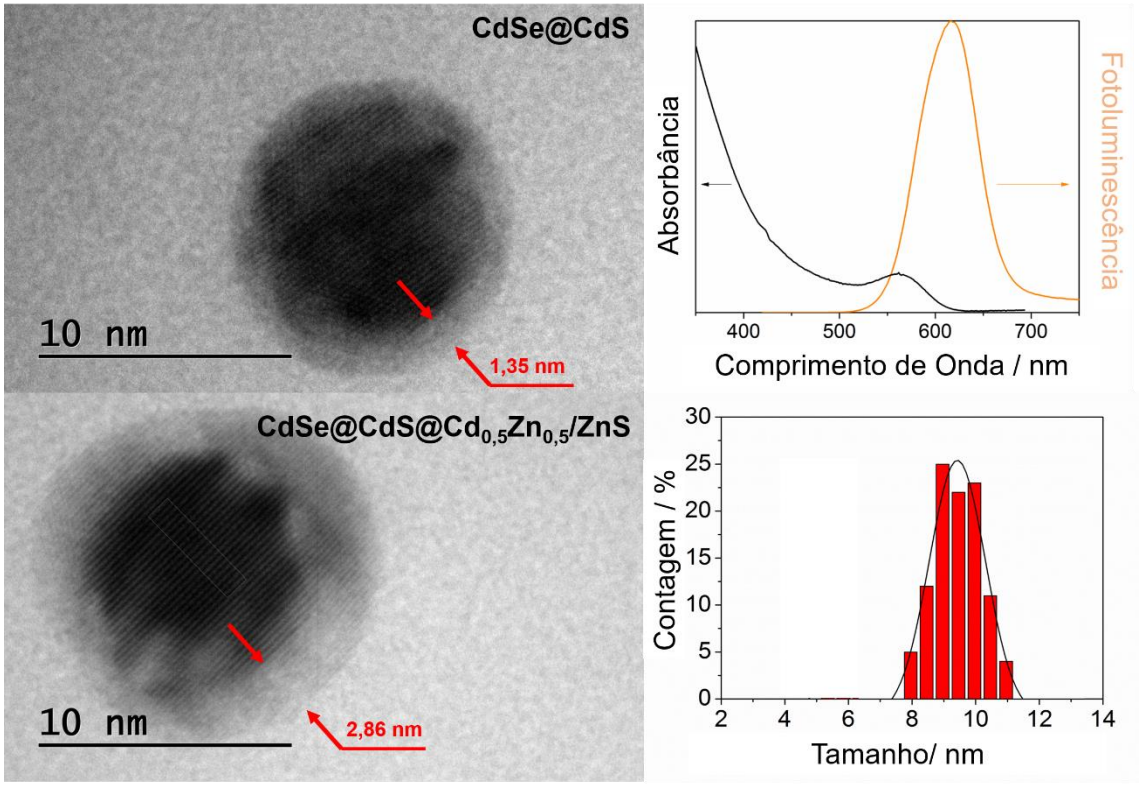


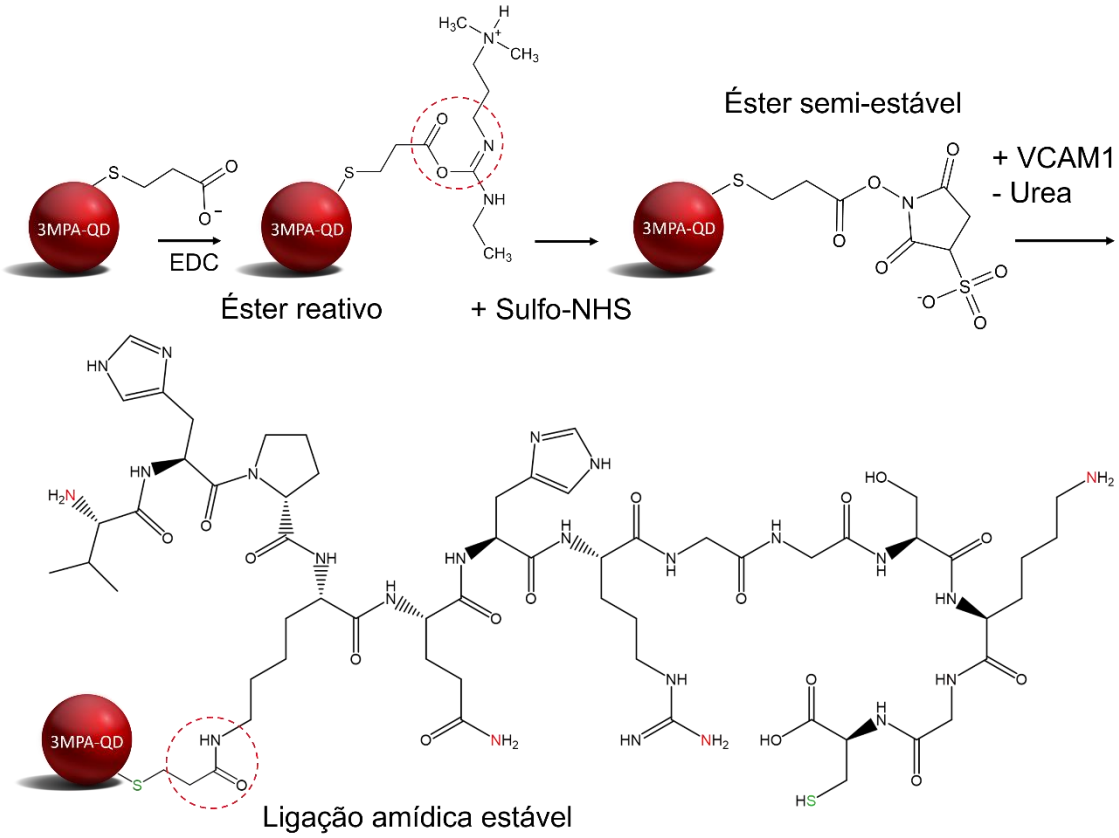
Figura 60. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para um *quantum dot* logo após a primeira etapa de recobrimento (em cima) e para o mesmo *quantum dot* logo após o término dos processos de recobrimento. São destacadas as propriedades luminescentes do material e a distribuição média dos tamanhos do cristal.

A partir desse material, iniciamos as etapas de funcionalização do mesmo para torná-lo solúvel em água.

Primeiramente, devemos solubilizar os *quantum dots* em 1 mL de clorofórmio e então, transferi-los para um frasco contendo um agitador magnético. No mesmo frasco, devemos adicionar a mesma quantidade de água (1 mL). Em seguida, são adicionados 300 μL de 3-MPA (1 $mol.L^{-1}$) e a suspensão é colocada para agitar vigorosamente por 10 minutos. Os QDs agora estarão na fase aquosa. Mantenha a agitação por mais 120 minutos. Após centrifugação e decantação, 0,1 $mol.L^{-1}$ NaOH será usado para ajuste de pH.

Tendo então tornado os *quatum dots* solúveis em água, se iniciam os processos de ancoramento da proteína de reconhecimento do fator de necrose tumoral. Não vamos aqui detalhar os procedimentos realizados. Apenas cabe ressaltar que a proteína em destaque contém grupamentos amínicos e os QDs estão funcionalizados com grupamentos carboxílicos. Estes serão conjugados a partir de uma modificação de um protocolo padrão de carbodiimidas. Em detalhes, os QDs funcionalizados serão primeiramente ativados pela ação do Sulfo-NHS na presença de EDC em solução tampão de MES, pH 5,5, resultando em um éster semi-estável. Em seguida, essa espécie é então colocada para reagir com a proteína em pH 7,2 para formar as ligações amídicas desejadas. A suspensão é então purificada por meio de filtros Amicon Ultra-4 (100kDa) e dissolvida em 1 mL PBS, como mostra a Figura 61.

Os testes biológicos foram realizados em culturas de células endoteliais (HUVEC) em meio de EGM-2 e 1 % de penicilina/estreptomicina/glutamina e 0,1 % de anfotericina B. Algumas dessas células foram induzidas pelo fator de necrote tumoral TNF-α. Em detalhe, eram 8.10^5 células por mL de solução, incubadas por 24 h, tratadas com 10 ng/mL do TNF-α e novamente incubadas por mais 48 h. As imagens da Figura 61 foram obtidas com um microscópio confocal de campo claro, ZEISS LSM 70 (Carl Zeiss, Jena, Germany). As imagens foram então tratadas no software ZEN 2012, também da Zeiss.



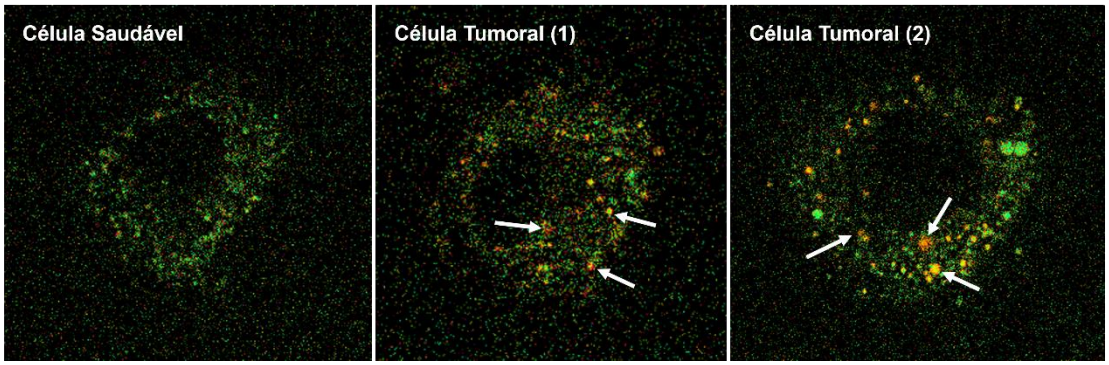


Figura 61. (Em cima) Representação esquemática das etapas sintéticas de ancoramento da proteína de reconhecimento do fator de necrose tumoral. (Embaixo) Imagens obtidas da célula saudável e das células com fator de necrose tumoral após interação com os *quantum dots*.

Apesar de apenas 4 meses de estágio sanduíche, os resultados se mostraram promissores às futuras funcionalizações com RNA para que testes teranósticos começassem a ser realizados. Como pudemos ver, os QDs apenas reconheceram as células com fator de necrose tumoral.

2) Transferência de carga entre Eu(III) e *quantum dots* de CdTe em nanotubos de LDH

Em parceria com o professor Danilo Mustafa do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, procuramos dar funcionalidade aos materiais sintetizados por um dos alunos dele de modo a mostrarmos alguns fenômenos de transferência de carga entre os nanotubos de LDH e *quantum dots* na criação de um novo tipo de material com boas propriedades luminescentes.

Para mostrar que está acontecendo transferência de carga entre o Eu(III), contido nos nanotubos de LDH e os *quantum dots* de CdTe@3-MPA, foram realizadas duas avaliações. A primeira consistiu em monitorar a emissão do material em 640 nm, varrendo o espectro de excitação da amostra. Como podemos ver na Figura 62(direita), bandas de baixa intensidade entre 400 e 500 nm correspondem aos picos de absorção do Eu(III). Em 640 nm, nenhuma emissão é esperada para os íons de Eu(III), como mostrado na Figura 62(esquerda). Podemos concluir que os níveis excitados do Eu(III) transferem energia para os QDs eficientemente. A segunda, Figura 62(esquerda), consistiu em sobrepor o espectro de absorção dos *quantum dots* com o espectro de emissão do nanotubo de LDH/CdTe@3-MPA excitados na transição $^{7}F_{0,1}$-$^{5}D_{2}$ do Eu(III) evidenciando a região de *overlap*.

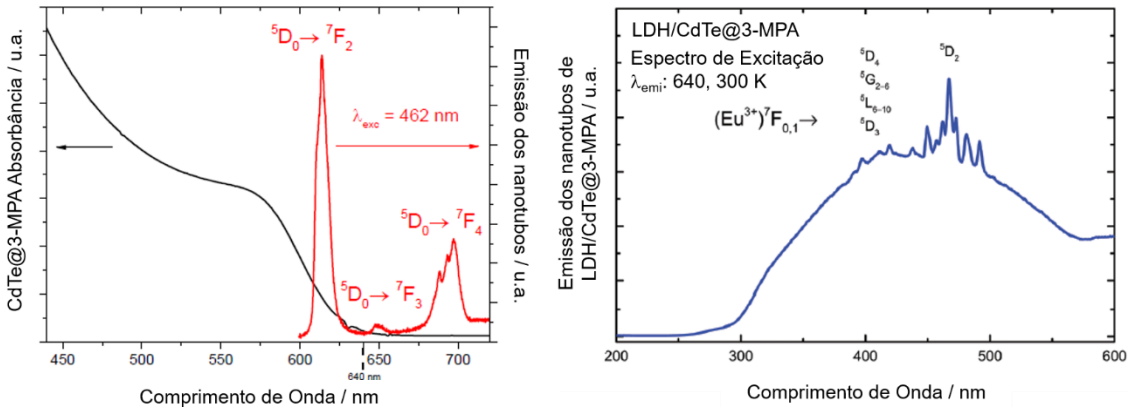


Figura 62. (Esquerda) Sobreposição dos espectros de absorção dos *quantum dots* e o espectro de emissão dos nanotubos de LDH/CdTe@3-MPA. (Direita) Espectro de excitação dos nanotubos de LDH/CdTe@3-MPA.

A Figura 63 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, Figura 63(A) e (B), para os nanotubos de LDH, antes do tratamento com CdTe@3-MPA e imagens por microscopia eletrônica de transmissão para os nanotubos após o tratamento.

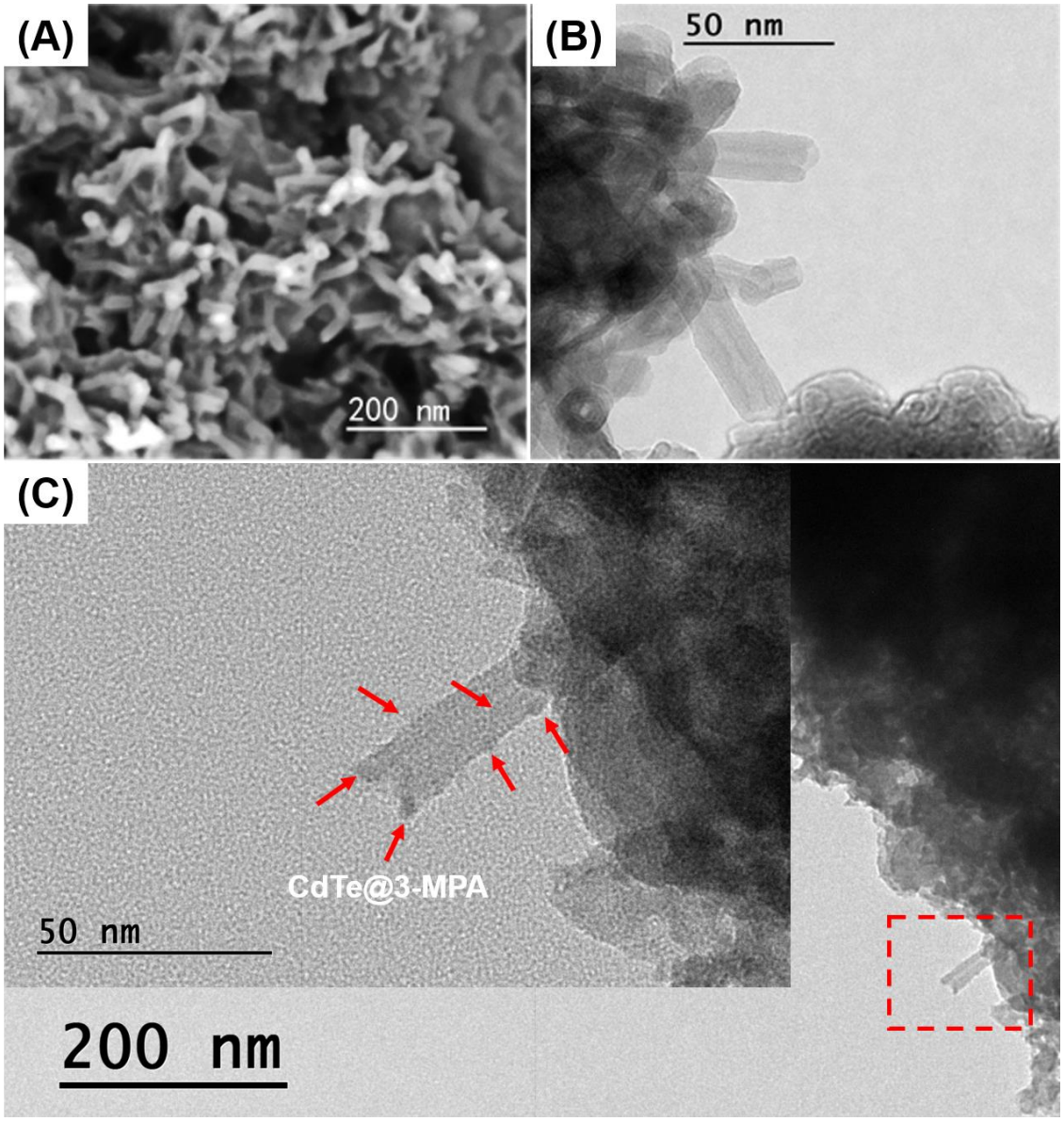


Figura 63. (A) e (B) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os nanotubos de LDH antes do tratamento com os *quantum dots*. (C) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão para os nanutobos de LDH/CdTe@3-MPA[80].

[80] Morais, A. F., Silva, I. G. N., Sree, S. P., De Melo, F. M., Brabants, G., Brito, H. F., Martens, J. A., Toma, H. E., Kirschhock, C. E., Breynaert, E., Mustafa, D.; *Chem. Comm.*, 2017, 53, 7341-7345.

3) Labilidade de nanopartículas de ouro sintetizadas na presença de CMC

Considerando o apelo que os éteres de celulose têm dentro das áreas de tecnologia, decidimos iniciar algumas atividades paralelas ao uso da CMC como agente estabilizante de nanopartículas. Para tanto, desenvolvi uma nova rota na qual a carboximetilcelulose atua como estabilizante e redutor na geração de nanopartículas de ouro. Isso tira a necessidade da utilização de outros agentes redutores ou do acréscimo de etapas na síntese desses materiais. Como esse material se mostrou lábil e suficientemente estável, resolvemos iniciar testes de troca de ligante na superfície das nanopartículas. A Figura 64 mostra um dos resultados de troca aniônica obtidos, para o 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (TMT).

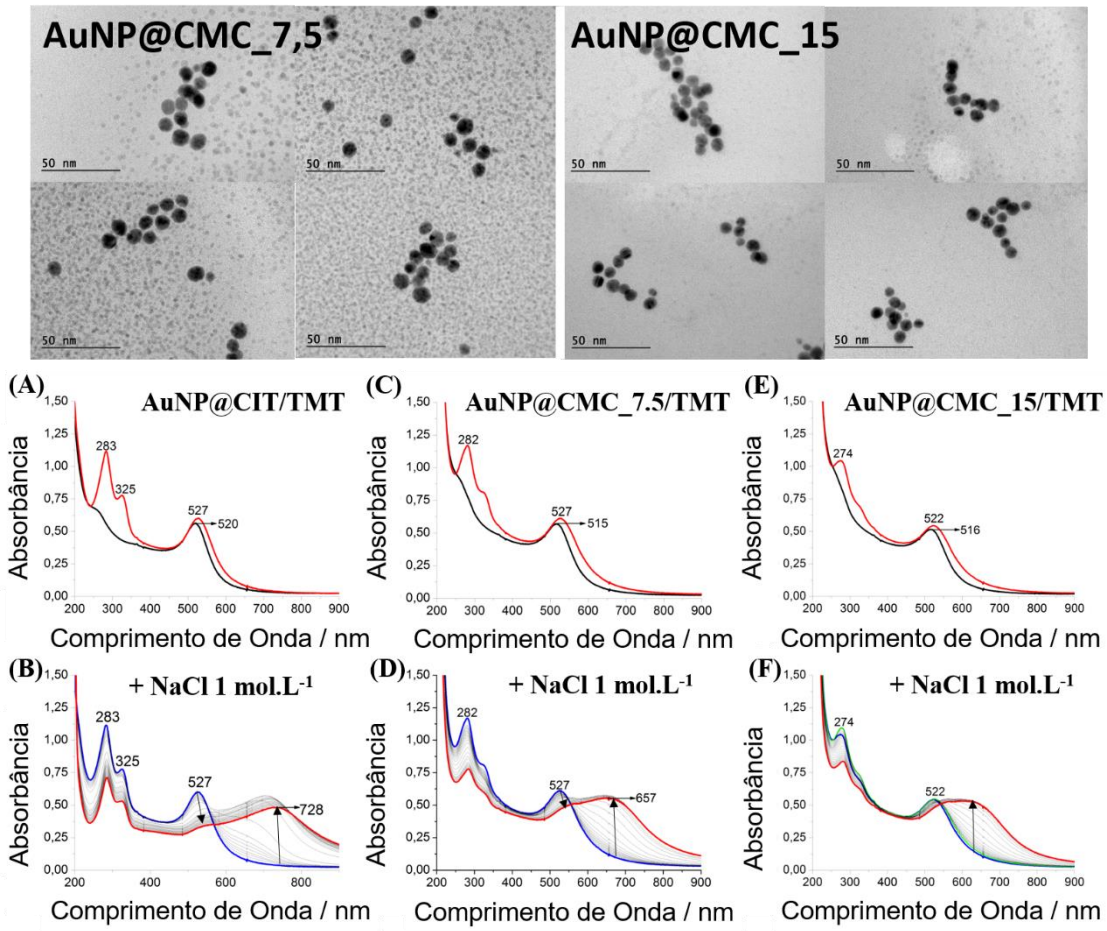


Figura 64. (Em cima) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para duas nanopartículas de ouro produzidas variando-se a concentração de CMC. (Embaixo) Testes de troca de ligante pelo uso da espectrofotometria no UV-visível.

Foram obtidos bons resultados com um ligante que não apresenta carga, 4-mercaptopiridina, mas que não serão mostrados aqui. Estão sendo estudados também a utilização de ligantes positivos para que consigamos mostrar a capacidade com que a CMC tem em auxiliar as sínteses de nanopartículas.

4) Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro funcionalizadas com ranelato.

O último trabalho apresentado aqui será também relacionado à síntese de nanopartículas de ouro mas usando outro agente como estabilizante e redutor. Nesse trabalho, que será produto da tese de doutorado do aluno Julio Rocha, estamos tentando explicar a influencia das condições experimentais frente às caracteristicas morfológicas do material e o papel que o ranelato apresenta durante a produção dessas partículas. A Figura 65 mostra apenas um exemplo das nanopartículas produzidas e a cinética de crescimento das mesmas. Essa condição, usada como exemplo, utiliza ranelato de sódio como redutor e estabilizante na proporção de 2:1 (Au:Ran).

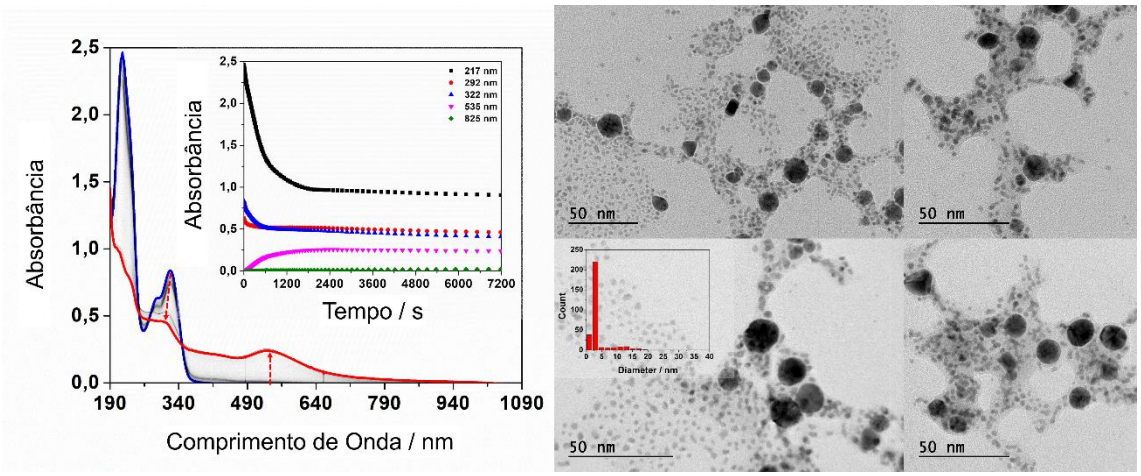


Figura 65. (Esquerda) Cinética de formação das nanopartículas de ouro funcionalizadas com ranelato de sódio na proporção de 2:1 (Au:Ran). (Direita) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão evidenciando a formação de uma grande maioria de partículas muito pequenas com a presença de poucas grandes.

5) Divulgação científica

Dentre todos os trabalhos paralelos, certamente, esses foram os mais gratificantes. As vezes, os alunos de pós-graduação e até mesmo os docentes se esquecem desse pequeno detalhe. Ficamos tão infurnados dentro de um laboratório desenvolvendo tecnologia, seja para aumentar nosso ego ou para cumprir algum objetivo específico que, muitas vezes, não atingimos a sociedade como deveríamos. Somos, e não podemos esquecer disso jamais, produto da sociedade. Então, devemos, como obrigação moral, pelo menos, transmitir todo tipo de conhecimento dentro das gerações de atuais ou futuros aspirantes à Ciência. Não vejo, portanto, melhor oportunidade para realizar trabalhos, dos mais variados, com alunos que ainda não sabem o que vão seguir na vida.

Nosso laboratório sempre procurou desenvolver atividades em parceria com grandes colégios de São Paulo. Dentre muitas atividades que foram realizadas, destacarei aqui três. A primeira grande realização de divulgação científica da qual fiz parte diretamente foi dentro do Programa Educacional de Nanociência & Nanotecnologia, da rede SESI em São Paulo, que tinha por objetivo realizar vídeos para atualização docente dentro da rede. Dessa maneira, gravei para a instituição, um vídeo elucidativo mostrando os princípios químicos e as aplicações dos *quantum dots* dentro da sociedade. Foi a primeira grande experiência da qual fiz parte e nesse momento senti que fazer ciência vai além da nossa bancada.

O segundo programa de divulgação da nanociência e da nanotecnologia da qual fiz parte foi durante uma visita dos alunos do Colégio Visconde de Porto Seguro, na qual fiquei responsável pela divulgação da estrutura de equipamentos e suas funcionalidades dentro do Instituto de Química, mostrando a importância do desenvolvimento da ciência e como ela é realizada dentro de uma instituição de ensino superior.

Entretanto, as atividades mais satisfatórias foram as desenvolvidas junto ao Colégio Santa Cruz. Já faz, mais ou menos, 5 anos que desempenhamos atividades conjuntas. O colégio apresenta uma matéria eletiva de Introdução à Nanociência e Nanotecnologia. Durante os 4 primeiros anos de atividades, os alunos vinham até as dependências do Instituto de Química para realizarem atividades experimentais dentro da temática proposta. Então, “estações” eram montadas dentro do laboratório didático para que grupos de alunos pudessem vivenciar o que era realizar uma síntese.

Essa transposição de complexidade é o ponto mais desafiador. Tentar esclarecer as dúvidas de alunos que não entraram no ensino superior e não tem a mínima ideia do que significa a palavra “nano”, é uma das coisas mais difíceis de se fazer. Por esse motivo, realizei a confecção de um Plano de Ensino de Introdução à Nanociência, que não colocarei aqui, mas que sacramentou a finalização das atividades do doutorado. Você aprende vários aspectos químicos dentro da graduação. Entra na pós-graduação para desenvolver uma pesquisa específica. Absorve as mais variadas técnicas e conhecimentos da temática. Parece que está pronto. Entrentanto, quando você vai passar todo esse conhecimento para alguém, percebe que ainda lhe faltam muitas coisas. O que dizer, então, de tentar passar esse conhecimento para alunos que ainda nem sairam do ensino médio. A partir do momento que você consegue transpor toda a dificuldade do tema, consegue mostrar pro aluno que aquilo não é tão difícil quanto parece e, por fim, ouve de um aluno que ele pretende seguir a vida acadêmica, é que você percebe que está pronto. Que você concluiu a atividade de um pós-graduando. Ou pelo menos, a atividade que eu avalio como sendo importantíssima a um pós-graduando.

Se não somos capazes de explicar alguma coisa muito difícil, de maneira fácil e compreensível à uma platéia que não sabe nada sobre o assunto, quer dizer que você não sabe o suficiente daquele assunto para o fazer. A Figura 66 mostra um compilado de fotos desses momentos.

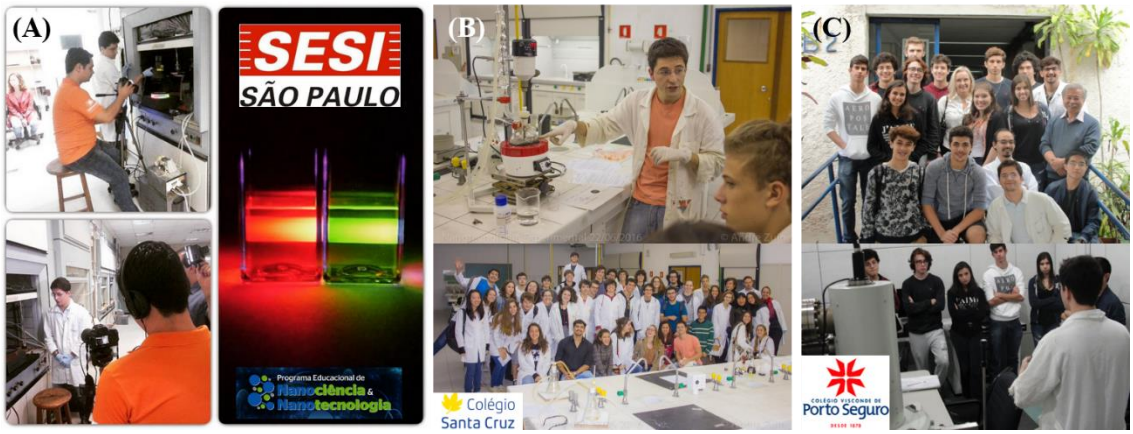


Figura 66. (A) Fotos do dia de gravação do Programa Educacional de Nanociência & Nanotecnologia. (B) Fotos das atividades desenvolvidas juntamente com os alunos do 3º ensino médio do Colégio Santa Cruz. (C) Fotos das atividades desenvolvidas juntamente com os alunos do 3º ensino médio do Colégio Visconde de Porto Seguro.

V – DESCARTE DE RESÍDUOS / PRECAUÇÕES

Tão importante quanto o desenvolvimento de novos materiais, é o destino dado aos produtos, subprodutos e resíduos das mais variadas sínteses. Entretanto, antes de iniciarmos as discussões sobre os descartes dos materiais obtidos na presente tese, vamos primeiro refletir sobre as regras de gerenciamento de resíduos químicos no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Historicamente, os resíduos químicos, aqueles que contêm substâncias químicas que podem apresentar risco à saúde pública ou ao meio ambiente, dependendo de suas características de inflamabilidade, corrosividade, toxicidade e reatividade, no IQUSP foram agrupados da seguinte forma:

- Solventes recuperáveis: devem ser separados de forma recomendada pela Seção de Tratamento de Resíduos Químicos e Solventes (STRES).
- Misturas de solventes e materiais orgânicos colhidos de reações e/ou colunas cromatográficas que não possam ser recuperados: devem ser acondicionados em bombonas plásticas que, periodicamente, serão entregues para incineração.
- Produtos químicos, em geral, contidos em frascos originais ou não: devem ser acondicionados em caixas de papelão e encaminhados para incineração.

Para atender às exigências legais, ficam estabelecidos que resíduos perigosos devem ser descartados de modo adequado. Portanto, não jogar resíduos perigosos na rede de esgoto. Não descartar resíduos perigosos nas lixeiras de lixo comum ou de recicláveis. Não diluir resíduos para alcançar limites de descarte. Diluir resíduos pode ser considerado ilegal. Não deixar evaporar solventes orgânicos voláteis. Não descartar resíduos que possam ser reutilizados ou reciclados.

Os seguintes resíduos podem ser enviados para o STRES para recuperação ou tratamento:

- Solventes, tais como:

Acetato de Etila; Acetona; Acetonitrila; Benzeno; Ciclo-hexano; Clorofórmio; Diclorometano; Etanol; Éter Etílico; Éter de Petróleo; Hexano(s); Isopropanol; Metanol; Tetracloreto de Carbono; Tolueno;

- Misturas homogêneas de solventes, tais como:

Acetato de Etila/Etanol; Acetato de Etila/Metanol; Acetonitrila/Água; Ciclo-hexano/Metanol; Clorofórmio/Acetona; Clorofórmio/Etanol; Clorofórmio/Metanol; Diclorometano/Acetona; Diclorometano/Etanol; Diclorometano/Metanol; Etanol/Água; Hexano(s)/Acetato de Etila; Hexano(s)/Acetona; Hexano(s)/Etanol; Hexano(s)/ Isopropanol; Metanol/Água; Tolueno/Acetona;

- **Qualquer solução aquosa de metais pesados, apresentando pH entre 5 e 9;**

- **Qualquer sólido contendo metais pesados;**

- **Quaisquer reagentes sólidos ou líquidos, vencidos, deteriorados ou que não sejam mais de interesse, desde que contenham metais pesados;**

- Ácidos ou bases inorgânicas fortes, sob consulta de interesse ao STRES, bem como mercúrio metálico e termômetros de mercúrio quebrados.

Quanto às regras para acondicionamento dos resíduos a serem enviados ao STRES, cada tipo de resíduo deve ser acondicionado em embalagem adequada às suas características (as embalagens devem ser quimicamente compatíveis com o resíduo). As embalagens devem estar limpas, externamente, e as embalagens plásticas de polietileno de alta densidade são preferíveis, exceto quando houver incompatibilidade destas com o resíduo. Na falta de embalagem de polietileno de alta

densidade, outros frascos de reagentes/solventes também poderão ser utilizados, após tríplice enxágue com água ou solvente apropriado (atenção às incompatibilidades com o resíduo que se pretende armazenar no frasco).

Quando embalagens vazias forem reaproveitadas, a etiqueta original deve ser totalmente removida. Não usar embalagens metálicas e não ultrapassar o limite máximo de enchimento das embalagens (75%) a fim de minimizar vazamentos e a fim de permitir espaço de ar suficiente para casos de expansão. As embalagens devem estar apropriadamente rotuladas.

Não deixar resíduos sólidos (ponteiras, microtubos de plástico, barras magnéticas, pipetas de Pasteur, tubos de ensaio, plásticos, papéis de filtro, etc.) nos frascos de resíduos líquidos. Não reaproveitar embalagens que não possam ser descaracterizadas, tais como as de produtos de limpeza, bebidas, alimentos, medicamentos, etc.

Quanto aos resíduos químicos que podem ser enviados para incineração, O contrato do IQUSP com a incineradora permite a incineração de resíduos Classe 1, isto é, não inertes e perigosos. Assim, sólidos e líquidos irrecuperáveis poderão ser enviados para incineração, desde que estejam adequadamente acondicionados e não contenham materiais explosivos. Não contenham sais inorgânicos de metais pesados in natura.

Por fim, os resíduos que devem ser tratados no laboratório gerado são os ácidos e bases inorgânicos sólidos ou líquidos, em solução ou não, os oxidantes e redutores inorgânicos sólidos ou líquidos, em solução ou não, os cianetos e sulfetos inorgânicos e outros que não puderem ser enviados para o STRES ou para incineração.

A partir do exposto, podemos nos planejar quanto aos descartes gerados durante a presente tese. Basicamente, trabalhamos com soluções de ferro, óxidos estequiométricos e não-estequiométricos de ferro, dispersáveis ou não em água,

ligantes solúveis em água, selenetos e teluretos de cádmio. Outros materiais, em pequena quantidade, não serão expostos aqui.

Em relação às soluções de ferro, elas apenas têm seu pH ajustado pela adição de carbonato. Como não se trata de resíduo perigoso, são descartadas na pia sob fluxo de água corrente. Já, os óxidos de ferro, sejam eles, dispersáveis em água ou não, são abertos pelo uso de ácido clorídrico concentrado. Em seguida, se o óxido era dispersável em água, essa solução de Fe(III) passa por ajuste de pH também pela adição de carbonato e então, descartada na pia sob fluxo de água corrente. Agora, se o óxido não era dispersável em água, quando produto de sínteses por termodecomposição, após a adição do ácido, acontece a formação de duas fases. Essas fases eram então separadas. A fase aquosa passa por ajuste de pH e é descartada em fluxo de água corrente e, a fase orgânica, é separada em bombonas, como supracitado e, então, destinado à STRES.

O grande problema surge dos materiais que contém metais pesados como cádmio e elementos da família 6, como o selênio e o telúrio, ambos considerados resíduos perigosos.

De maneira geral, chumbo, crômio (IV), mercúrio e cádmio são potencialmente perigosos às funções biológicas do corpo humano. Tanto o chumbo quanto o mercúrio podem ser passados, em fase embrionária, aos bebes, afetando o desenvolvimento cerebral e, consequentemente, a capacidade cognitiva, o comportamento e as habilidades de aprendizagem delas. Já o cádmio, se acumula preferencialmente nos rins[101], provocando disfunções em seu funcionamento, como aumento na excreção de proteínas. Outro grande problema relacionado à exposição de cádmio está na alteração do metabolismo de cálcio[102].

[101] Campbell, I.; *Glass Technology*. 1998, 39(2), 38-41.
[102] Järup, L., Berglund, M., Elinder, C. G., Nordberg, G.; Vahter, M.; *Scand. J. Work. Environ. Health,* 1998, 24(1), 52.

A agência internacional em pesquisas do câncer (IARC) classificam o cádmio como sendo uma substância carcinogênica. Exposições ocupacionais ao cádmio podem levar a problemas de pulmão e próstata[103].

O selênio e o telúrio, por mais que não apresentem tantos problemas aos seres humanos como o cádmio, podem provocar, quando da exposição excessiva, desde dores de cabeça, vertigens e sonolência até o surgimento de diabetes em adultos[104]. Entretanto, os seus respectivos compostos hidrogenados são perigosos.

O seleneto de hidrogênio é tóxico quando inalado. Pode provocar irritações na pele, olhos e em membranas de mucosas. Pode causar um hálito peculiar, parecido com alho, tontura e náusea. Pode ainda ser tóxico aos pulmões, fígado e tecidos conjuntivos. Já o telureto de hidrogênio é altamente tóxico. Irritante aos olhos e mucosas. Pode matar asfixiado quando inalado por algum tempo. Por esse motivo, é extremamente interessante que os processos sintéticos que visem a produção de teluretos de algum metal, como é o caso do CdTe, procurem alternativas à produção desse gás[105].

Dessa maneira, como previsto nas regras de gerenciamento de resíduos do IQ, quando desejávamos descartar os materiais provenientes das sínteses do *quantum dots,* ou obtínhamos o sólido por troca de solvente e descartávamos o sólido para incineração, ou apenas ajustávamos o pH das soluções aquosas entre 5 e 9 para encaminhamento ao STRES. Quando produzidos em meio orgânico, por troca de solvente, realizamos a precipitação do mesmo e também descartamos em sólidos para incineração. A solução orgânica restante é então encaminhada para o STRES nas bombonas de solvente orgânicos.

Quanto ao manuseio, vestir os Equipamentos de Proteção Individual e máscaras com filtro para pó ou com carvão ativado, são suficientes.

---

[103] IARC. 1993b. *Cadmium and cadmium compounds (Group 1)*. IARC monographs, 53, International Agency for Research on Cancer, Lyon.
[104] Cone, M.; *Environmental Health News: Are Selenium Levels Linked to Diabetes?* 2009, Scientific American.
[105] Armour, M. A.; *Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide*, 2005, Lewis Publishers.

VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com objetivo específico de gerar nanopartículas conjugadas magneto-fluorescentes, tivemos que recorrer ao desenvolvimento de duas nanopartículas que apresentassem propriedades magnéticas e fluorescentes para que fosse possível aproveitar, sinergicamente, suas propriedades e, assim, gerar um material bifuncional com boas características óptico-estruturais passíveis de serem utilizadas nos ensaios não destrutivos.

Dessa maneira, o Capítulo 1 mostrou desde as fundamentais características das nanopartículas magnéticas até o desenvolvimento de três novos nanomateriais funcionais. Primeiramente, precisávamos desenvolver um material que apresentasse comportamento superparamagnético na presença de um campo externo, uma vez que estávamos limitados pela aplicação a que o material seria destinado. Possuir remanência poderia ser um problema frente aos END. Para que fosse possível sintetizar um material com essas características, portanto, recorremos à produção de materiais cujos tamanhos médios fossem da mesma ordem de grandeza de seus domínios magnéticos. Dessa maneira, buscamos estudar as melhores condições sintéticas de acordo com o tipo e as características do ligante utilizado para que fosse possível obter um material com as características magnéticas supracitadas.

Entretanto, não obstante, seria interessante trabalhar com nanopartículas de óxido de ferro não-estequiométricas, pois são metaestáveis, apresentam defeitos na superfície que auxiliam o ancoramento do ligante e um espectro de absorção de menor intensidade.

Para tanto, monitoramos o processo de oxidação das nanopartículas de magnetita por diversas técnicas até a obtenção, de maneira reprodutível e escalonável, de nanopartículas de maghemita funcionalizadas com citrato. Para as outras duas nanopartículas produzidas, os ensaios de ancoramento dos fluoróforos inorgânicos ainda estão sendo realizados. Entretanto, apresentam funcionalidades que nos permitiram explorar outras áreas do conhecimento. A nanopartícula de óxido de ferro funcionalizada com CMC, apesar de não ter sido devidamente mostrada na presente tese, foi um grande desenvolvimento que acabou sendo a responsável pela geração de outra tese de doutorado. Já, a nanopartícula de óxido de ferro funcionalizada com ácido húmico, foi de extrema importância nas atividades de divulgação científica e na disseminação dos conceitos “nano” dentro de um ambiente escolar.

Nesse escopo, desenvolvemos um método fácil e rápido na caracterização magnética dessas nanopartículas, por pesagem externa, o que nos permitiu agilizar as avaliações iniciais dos materiais e, também, estudar as propriedades magnéticas desses óxidos na presença de íons de Dy(III) e os processos magnetoforéticos inerentes às interações das partículas com o campo externo.

O Capítulo 2, em contrapartida, procurou mostrar as características básicas dos semicondutores do tipo II-VI, bem como os problemas inerentes ao desenvolvimento sintético desse tipo de nanomaterial. Como objetivávamos sintetizar nanopartículas reprodutíveis e com propriedades óptico-estruturais boas o suficiente para que conseguíssemos realizar o ancoramento delas nos óxidos, adaptamos um método descrito na literatura de análise em tempo-real para facilitar o acompanhamento sintético e entender como que os processos de nucleação eram influenciados pela concentração do ligante e como que o crescimento acontecia basicamente pelos processos descritos por LaMer.

Uma vez tendo estabelecido as condições de síntese, pudemos produzir uma grande quantidade de diversos materiais fluorescentes que acabaram sendo usados nas mais variadas aplicações, dando funcionalidade aos nanotubos de LDH e permitindo o imageamento de células com fator de necrose tumoral. Um grande problema, entretanto, foi enfrentado no momento em que precisávamos unir as nanopartículas de óxido de ferro não-estequiométrico com os semicondutores nanocristalinos do tipo II-VI.

Esse tipo de ancoramento sofre influência direta de processos de supressão de fluorescência por ressonância. Dessa maneira, mesmo usando um óxido que não apresentasse mais transferência de carga por intervalência, precisávamos ainda garantir que o fluoróforo inorgânico estivesse a uma distância maior do que o raio crítico de Förster. Para tanto, recorremos ao CTAB que atuou tanto como um espaçador como um ligante na formação do conjugado. O Capítulo 3 procurou, portanto, elucidar os processos de obtenção dessas nanopartículas conjugadas e as caracterizações pertinentes ao material para que pudéssemos mostrar os efeitos do FRET nas propriedades ópticas do nanocompósito.

O último capítulo foi responsável por mostrar os primeiros resultados da aplicação do nanocompósito nos ensaios não destrutivos, abrindo um horizonte de opções ao novo material. Tendo, portanto, iniciado um convênio formal junto à Metal-Chek do Brasil Ind. e Com. Ltda, a partir desse momento, vamos procurar aumentar a escala de produção tanto das partículas de partida quanto das partículas finais, após conjugação.

VII – APÊNDICE 01

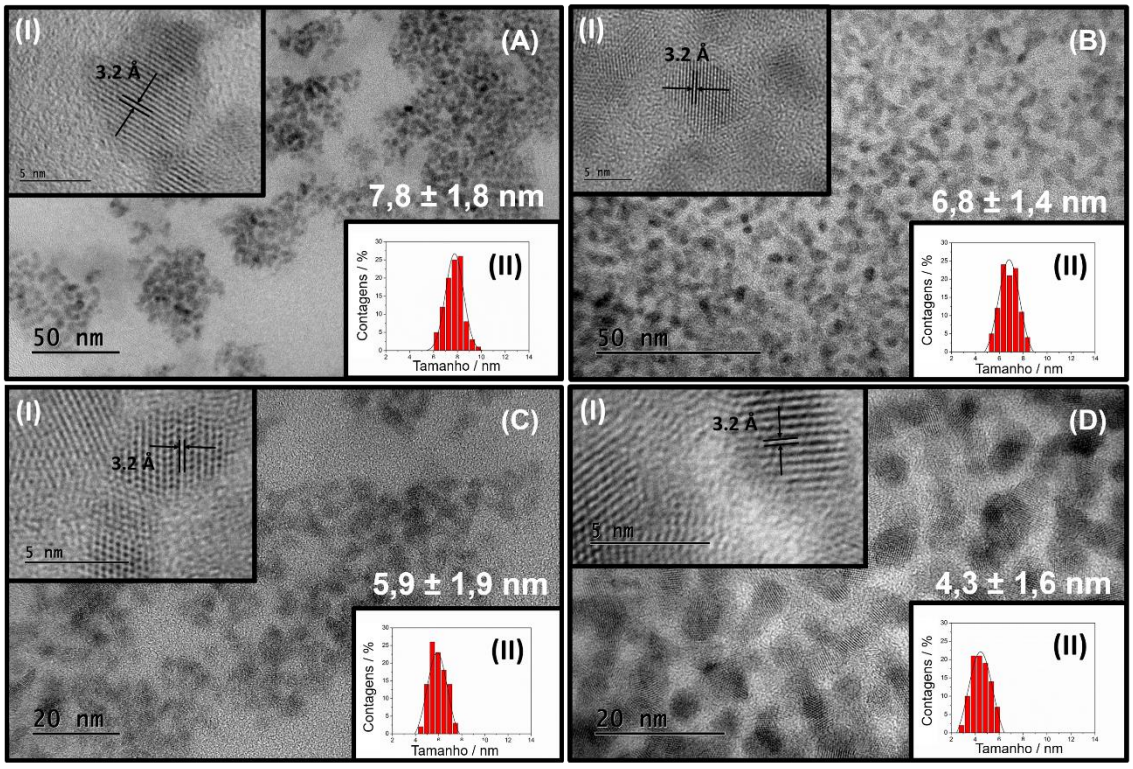


Figura 67. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para elucidação da distribuição média dos tamanhos dos semicondutores nanocristalinos do tipo II-VI. Em (I) temos uma imagem em alta resolução mostrando o espaçamento típico interplanar dos cristais. Em (II), as respectivas distribuições de tamanho.

VIII – APÊNDICE 02

Modelo de Stoner-Wohlfarth

O modelo de Stoner-Wohlfarth é uma das teorias mais elementares e conhecidas para o estudo de pequenas partículas magnéticas consideradas monodomínio, com anisotropia uniaxial e com a forma de elipsóides alongados[106]. Vamos considerar uma partícula monodomínio com eixo de fácil magnetização na direção z, com magnetização homogênea e na forma de um elipsóide alongado. Vamos considerar também que a partícula está na presença de um campo magnético, H, formando um ângulo θ com a direção da magnetização, M, e um ângulo ψ com a direção do eixo de fácil magnetização. Para esse sistema de coordenadas, podemos escrever a energia do sistema como mostra a Equação 38.

$$E_B = K_a V\, sen^2\theta - \mu_0 M_s H\left(\cos\theta\cos\psi + sen\theta\, sen\psi\, \cos\varphi\right) \tag{38}$$

sendo K_a a constante anisotrópica, V o volume da partícula, M_s a magnetização de saturação e φ o ângulo da projeção de $\overrightarrow{M}$ com o eixo y. Admitindo H=0 teríamos apenas a magnetização apontando para o eixo da anisotropia, $\hat{n}$, porém se tivermos um campo magnético não-nulo, a magnetização gira e o problema é reduzido a uma configuração planar ($\varphi = \pi/2$) o que nos faz chegar na Equação 39

$$E_B = K_a V\, sen^2\theta - \mu_0 M_s H\left[\cos\left(\psi - \theta\right)\right] \tag{39}$$

[106] Stoner, E. C., Wohlfarth, E. P.; *A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys*, 1991, 27, 3475-3518.

O primeiro termo desta equação está relacionado com a energia magnetocristalina e o segundo termo correspondendo a energia Zeeman devido a interação do momento com o campo magnético. Como forma de obter a magnetização versus campo magnético para cada valor de θ, minimizaremos a energia em função de θ. Ao somarmos sobre todos os ângulos, obtemos a curva de histerese que tem, para T = 0 K, uma remanência magnética de (½)M_s e uma coercividade H_c = 0,48h para h sendo o campo magnético reduzido, que pode ser dado pela *Equação 20*.

$$h = \frac{H}{H_a} = \frac{\mu_0 H M_s}{2K_a V} \tag{40}$$

Com o intuito de minimizar a energia, calculamos $\frac{\partial E(\theta)}{\partial \theta} = 0$ resultando nas Equações 41 e 42.

$$2K_a V\, sen\theta \cos\theta - \mu_0 M_s H\left[sen(\psi - \theta)\right] = 0 \tag{41}$$

$$sen\, 2\theta = -\frac{\mu_0 M_s H}{K_a V} sen(\theta - \psi) \tag{42}$$

E é desta forma que encontramos o ponto de equilíbrio da magnetização, através da segunda derivada achamos os pontos de máximo, mínimo e os pontos de inflexão. No caso mais simples, no qual o campo magnético é aplicado ao longo do eixo de anisotropia, ou seja, em ψ = 0, teremos dois mínimos no gráfico da energia total versus ângulo, como mostrado na Figura 10. Admitindo um campo magnético com a mesma magnitude de H_k ele apenas será suficiente para girar a magnetização e sendo, portanto, igual ao campo coercivo. E assim, diante do que foi visto podemos dizer que, no modelo Stoner-Wohlfarth, os momentos magnéticos atômicos rotacionam de forma homogênea ou coerente sob aplicação de um campo magnético H, de tal modo que, os momentos locais permanecem paralelos durante a rotação.

IX – SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Fernando Menegatti de Melo
Local e data de nascimento: Caieiras, 22 de maio de 1991 (26 anos)

FORMAÇÃO

Ago/2016 – Presente

Graduação em Química (Licenciatura).
Instituto de Química/Faculdade de Educação – Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

Fev/2014 – Dez/2017

Doutorado em Ciências
Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil
Título: Nanopartículas conjugadas magneto-fluorescentes: desenvolvimento, caracterização e aplicação em ensaios não destrutivos (CNPq)

- **Período Sanduíche** (Abril/2017 – Set/2017) pela KTH, Royal Institute of Technology, Suécia (orientador: Ying Fu)
  Título: Marcação fluorescente de células endoteliais que apresentam fator de necrose tumoral (PDSE-CAPES)

Fev/2010 – Dez/2013

Graduação em Química (Bacharelado com Atribuição Tecnológica)
Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR RECENTE:

Abr/2016 – Jun/2016

Nanotecnologia molecular; (Carga horária: 120h)
Instituto de Química – Universidade de São Paulo, SP, Brasil.

Jan/2016 – Jan/2016

6th Transmission Electron Microscopy (TEM) Summer School; (Carga horária: 105h)
LNNano - Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, SP, Brasil

Set/2015 – Nov/2015

Técnicas de Microscopia Eletrônica Aplicadas a Materiais; (Carga horária: 150 h)
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, SP, Brasil

Set/2015 – Nov/2015

Microscopia de Força Atômica e Tunelamento; (Carga horária: 150 h)
Instituto de Física – Universidade de São Paulo, SP, Brasil

Ago/2014 – Nov/2014

Microscopia Raman: Fundamentos e Aplicações; (Carga horária: 120 h)
Instituto de Química – Universidade de São Paulo, SP, Brasil

ATIVIDADES DE ENSINO

Ago/2017 – Presente

Monitor de Química – Colégio Santa Cruz (3º EM)

Mar/2016 – Jun/2016

Monitor da disciplina – QFL 1231 Química Inorgânica I (Bolsa PAE)

Ago/2015 – Nov/2015

Monitor da disciplina – QFL 2145 Química de Coordenação (Bolsa ESTADIQ)

Mar/2015 – Jun/2015

Monitor da disciplina – QFL 1122 Fundamentos de Química Experimental (Bolsa PAE)

PUBLICAÇÕES

- **Review aceito para publicação**

Condomiti, U., Almeida, S. N., Silveira, A. T., de Melo, F. M., Toma H. E.; *Green Processing of Strategic Elements based on Magnetic Nanohydrometallurgy*, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2018, JBCHS-2017-0453.

- **Artigo aceito para publicação**

de Melo, F.M., Almeida, S. N., Uezu, N. S., Ramirez, C. A. O., dos Santos, A. D., Toma, H. E.; *Extraction of Dysprosium Ions with DTPA Funcionalized Superparamagnetic*

Nanoparticles Probed by EDS and TEM/HAADF imaging, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 2018, 4155 – 4159.

- **Artigos completos em revistas científicas**

de Melo, F. M., Almeida, S. N., dos Santos, A. D., Toma, H. E.; *Magnetophoresis of Superparamagnetic Nanoparticles Applied to the Extraction of Lanthanide Ions in the Presence of Magnetic Field*, **NanoWorld Journal**, 2017, 3(2), 38-43.

Morais, A. F., Silva, I. G. N., Sree, S. P., de Melo, F. M., Brabants, G., Brito, H. F., Martens, J. A., Toma, H. E., Kirschhock, C. E. A., Breynaert, E., Mustafa, D.; *Hierarchical self-supported ZnAlEu LDH nanotubes hosting luminescent CdTe quantum dots*, **Chemical Communication**, 2017, 53, 7341-7245.

da Silva, D. G., de Melo, F. M., Junior, A. T. S., da Cruz, B. C., Prado, C. C. P., de Vasconcelos, L. C. P., Lucas, V. A. S., Toma, H. E.; *Introducing Environmental and Sustainable Chemistry Topics Using a Nanotechnology Approach: Removing Hazardous Metal Ions by Means of Humic-Acid-Modified Superparamagnetic Nanoparticles*, **Journal of Chemical Education**, 2016, 93(11), 1929-1934.

Canevari, T. C., Nakamura, M., Cincotto, F. H., de Melo, F. M., Toma, H. E.; *High performance electrochemical sensors for dopamine and epinephrine using nanocrystalline carbono quantum dots obtained under controlled chronoamperometric conditions*, **Electrochimica Acta**, 2016, 209, 464-470.

da Silva, D. G., Toma, S. H., de Melo, F. M., Carvalho, L. V. C., Magalhães, A., Sabadini, E., dos Santos, A. D., Araki, K., Toma, H. E., *Direct synthesis of magnetite nanoparticles from iron(II) carboxymethylcellulose and their performance as NMR contrast agentes*, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2016, 397, 28-32.

Tasca, R. A., de Almeida, J. R. L., da Silva, D. G., de Melo, F. M., Toma, H. E.; *Desenvolvendo Habilidades e Conceitos de Nanotecnologia no Ensino Médio por Meio de Experimento Didático Envolvendo Preparação e Aplicação de Nanopartículas Superparamagnéticas*, **Quimica Nova na Escola**, 2014, 37(3), 236-240.

- **Patente submetida**

“Processo de preparação de nanocompósitos magneto-luminescentes e sua utilização como sondas de descontinuidades em materiais ferromagnéticos” de Melo, F.M., Brandão, B. N. S., Grasseschi, D., Dias, F. T., Toma, H.E. ID: CC-PI-2-17-0110.

PRÊMIO

Best Poster Award, XVIII BMIC – Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7th Brazilian Meeting on Rare Earth – *A novel rare earth separation from monazite elements by magnetic nanohydrometallurgy*.