



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Estudo de interações hiperfinas em nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas com gadolínio pela espectroscopia de correlação angular perturbada**

**Sarah Damasceno Pinheiro Huet**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:  
Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari**

**São Paulo  
2014**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**Estudo de interações hiperfinas em nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas  
com gadolínio pela espectroscopia de correlação angular perturbada**

**Sarah Damasceno Pinheiro Huet**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia  
Nuclear - Aplicações**

**Orientador:  
Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari**

**Versão Corrigida**  
**Versão original disponível no IPEN**

**São Paulo**  
**2014**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por ter me dado a vida e que iluminou o meu caminho durante esta caminhada. Sem Ele não sou nada.

- Em especial agradeço ao meu orientador Dr. Artur Wilson Carbonari por ser um orientador presente, capacitado e ao mesmo tempo humano, sempre me acompanhando e me ensinando o que precisei aprender sobre Física, me fazendo superar as dificuldades por ser química e trabalhar na área de Física Nuclear;

- À minha família, especialmente aos meus pais Carlos e Fátima e ao meu esposo Mathieu que sempre me apoiam em todos os momentos, o que foi essencial para que eu continuasse em São Paulo para a conclusão deste trabalho;

- O apoio e encorajamento dos amigos do IPEN e de outros institutos da USP foram de fundamental importância para que eu permanecesse em São Paulo e terminasse este trabalho. Sou eternamente grata aos amigos que conquistei nestes anos morando em São Paulo. Em especial agradeço às amigas cearenses Lidiane Araújo e Mariana Burrows do Instituto de Química da USP por terem me hospedado em São Paulo antes que eu fosse morar no CRUSP. Agradeço pelo apoio dos amigos e amigas Jacqueline, Iberê, Marco Aurélio, Marielle, Juliana Ramos, Caio, Fábio de Toledo, Cláudio, Dr. Frederico;

- Ao Nildemar A. M. Ferreira, Larissa Otubo e Celso V. de Moraes do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais do IPEN pelas medidas de Microscopia de Transmissão Eletrônica e EDX, ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP do Dr. Henrique Khan pelas medidas de difração de raios X, ao Dr. Ulisses Condomitti do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química-USP do professor Dr. Henrique Toma pelas medidas de EDX e alguns experimentos feitos, ao Laboratório de Nanomateriais e Catálise- Instituto de Química da USP da Dra. Liane Rossi pelo apoio com materiais e reagentes, ao Laboratório de Química de Materiais Avançados- Universidade Federal do Ceará do Dr. Pierre Fachine pela parceria e disponibilidade em ensinar sobre métodos de síntese;

-À CAPES e ao IPEN pelo apoio com a bolsa de mestrado.

## **SARAH DAMASCENO PINHEIRO HUET**

### **RESUMO**

Neste trabalho foram estudadas as nanopartículas magnéticas (NPs) de interesse em biomedicina de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas com Gd 5% pela técnica de Espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (CAP). As amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram sintetizadas pelos métodos de co-precipitação e decomposição térmica e as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas com Gd 5% foram sintetizadas pelo método da co-precipitação. As amostras de nanopartículas foram caracterizadas quanto a sua estrutura pela difração de raios X (DRX) e quanto ao seu tamanho pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os resultados mostram que as nanopartículas de ferrita mostram estrutura pertencente ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  e que seu tamanho é de 10 nm quando sintetizada por decomposição térmica e entre 7 e 15 nm quando sintetizada por co-precipitação. As nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método de decomposição térmica apresentaram maior monodispersão do que as nanopartículas sintetizadas pelo método de co-precipitação, ou seja, o tamanho de grão estava mais homogêneo. A técnica CAP mostrou que a variação de tamanho das nanopartículas influencia no comportamento magnético das mesmas e o dopante Gd atrapalha a introdução da sonda radioativa por competir pelos sítios de Fe.

Palavras- chave: nanopartículas, magnetita, Espectroscopia CAP

## SARAH DAMASCENO PINHEIRO HUET

### ABSTRACT

In the work reported in this dissertation, magnetic nanoparticles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and 5% Gd-doped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , which have applications in biomedicine, were studied by Perturbed Gamma-Gamma Angular correlation spectroscopy (PAC).  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  samples were synthesized by both, co-precipitation and thermal decomposition methods. Gd-doped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles were synthesized only by co-precipitation method. Analysis of X-ray diffraction (XRD) showed that the samples belong to Fd3m space group. Transmission Electron Microscopy (TEM) showed that nanoparticles have sizes between 5 and 14 nm, suitable for biomedical applications.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by thermal decomposition method showed greater monodispersed nanoparticles than the samples synthesized by co-precipitation method. PAC technique using radioactive probe  $^{111}\text{In}$  ( $^{111}\text{Cd}$ ) showed that the size of the nanoparticles changes magnetic behavior and for the Gd-doped sample PAC measurements results showed that the introduction of radioactive probe is difficult due the presence of an impurity (Gd) and there is a competition for Fe sites between Gd and nuclear probe.

Keywords: nanoparticles, magnetite, PAC spectroscopy

## Sumário

|   |    |
|---|----|
| 1. Introdução .....   | 1  |
| 1.1 Justificativa .....   | 3  |
| 2. Objetivos.....   | 4  |
| 3. Revisão da Literatura.....   | 4  |
| 3.1.Nanopartículas magnéticas .....   | 4  |
| 3.1.1 Aplicações biomédicas nas nanoferritas .....  | 5  |
| 3.1.2.Hipertermia.....  | 6  |
| 3.1.3.Entrega controlada de fármacos .....  | 7  |
| 3.1.4. Aplicações biomédicas das nanopartículas de óxido de ferro dopadas com Gadolínio ..... | 8  |
| 3.2.Métodos de síntese de nanopartículas magnéticas.....                                      | 9  |
| 3.2.1.Método da co-precipitação .....   | 9  |
| 3.2.3 Método da decomposição térmica.....   | 11 |
| 3.3. Técnicas Experimentais de Caracterização.....  | 12 |
| 3.3.1. Espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDX) ..             | 12 |
| 3.3.2. Difração de Raios X (DRX).....   | 13 |
| 3.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....                                      | 14 |
| 3.3.4 Espectroscopia de Correlação Angular gama-gama perturbada (CAP).....                    | 16 |
| 4. Materiais e métodos.....   | 21 |
| 4.1. Materiais .....  | 21 |
| 4.2 Métodos .....   | 21 |
| 4.2.1 Síntese nas nanoferritas de magnetita .....   | 22 |
| 4.2.2 Síntese pela co-precipitação .....  | 22 |
| 4.2.3 Síntese pela decomposição térmica.....  | 24 |
| 4.2.4 Caracterização das amostras .....   | 26 |
| 5. Resultados e discussão .....   | 28 |
| 5.1. Espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão em energia (EDX) ....           | 28 |

|   |    |
|---|----|
| 5.2 Difração de Raios X (DRX).....  | 29 |
| 5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....                      | 33 |
| 5.4. Espectroscopia de Correlação Angular gama-gama perturbada (CAP)..... | 42 |
| 6. Conclusões.....  | 73 |
| 7. Referências .....  | 74 |

## Lista de figuras

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1: Esquematização da difração de raios X pelos átomos de uma amostra. Fonte: Cullity (1956). .....  | 13 |
| FIGURA 2: Decaimento $\gamma$ - $\gamma$ nuclear. Adaptado de Saitovitch e Silva (2005) .....  | 20 |
| FIGURA 3: Síntese de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ pela co-precipitação sob atmosfera inerte contendo a sonda radioativa $^{111}\text{In}$ e blindagem de chumbo no Laboratório de Interações Hiperfinas-IPEN. Fonte: própria autora .....   | 24 |
| FIGURA 4: Amostra SAMP29 de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas pelo método da decomposição térmica, um pó de coloração preta e de caráter magnético. Fonte: própria autora .....   | 25 |
| FIGURA 5: Síntese de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ por decomposição térmica com refluxo a 200 graus Celsius em banho de areia (sem sonda radioativa) no Instituto de Química da USP. Fonte: própria autora. ....   | 26 |
| FIGURA 6: Espectrômetro CAP com 4 detectores de $\text{BaF}_2$ . Medida feita a 77K com a amostra selada em quartzo imersa em uma garrafa com nitrogênio líquido. Fonte: própria autora.....   | 27 |
| FIGURA 7: Espectrômetro CAP com 6 detectores de $\text{BaF}_2$ com forno acoplado para medidas a altas temperaturas. Fonte: própria autora. ....   | 28 |
| FIGURA 8: Espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão em energia (EDX). Análise quantitativa e qualitativa da composição química da amostra SAMP80, que mostra a presença de Gd e Fe. ....  | 29 |
| FIGURA 9: Difração de raios X de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas pela co-precipitação medidas à temperatura ambiente, as linhas vermelhas representam o resultado calculado utilizando o método de Rietveld, a linha azul representa a diferença entre os dados experimentais e calculados e os traços verdes representam os dados teóricos. .... | 31 |
| FIGURA 10: Difração de raios X de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas por decomposição térmica medidas à temperatura ambiente, as linhas vermelhas representam o resultado calculado utilizando o método de Rietveld e da linha azul representam a diferença entre os dados experimentais e calculados. ....  | 32 |
| FIGURA 11: Difração de raios X de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ com 5% de Gd medidas à temperatura ambiente, as linhas vermelhas representam o resultado calculado utilizando o método de Rietveld, a linha azul representam a diferença entre os dados experimentais e calculados e os traços verdes representam os dados teóricos. ....                    | 32 |
| FIGURA 12: Foto do equipamento de Microscopia de Transmissão acoplado ao equipamento de Espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão em energia do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais do IPEN. Fonte: própria autora. ....   | 34 |
| FIGURA 13: Imagem obtida da análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP25 de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas pelo método da co-precipitação. O tamanho médio do grão é de 10 nm. ....   | 35 |
| FIGURA 14: Imagem obtida da análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP80 de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ dopadas com 5% de Gd sintetizadas pelo método da co-precipitação utilizando $\text{NH}_4\text{OH}$ como base. O tamanho médio do grão é de 12 nm. ....  | 36 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 15: Espectro EDX mostrando presença de Gd e imagem obtida da análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP50Gd de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ dopadas com 5% de Gd sintetizadas pelo método da co-precipitação (base NaOH). O tamanho de grão médio é de 7 nm. .... | 37 |
| FIGURA 16: Imagem obtida da análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP500 de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O tamanho médio de grão é de 5 nm. ....  | 38 |
| FIGURA 17: Imagem obtida da análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP29 de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas pelo método da decomposição térmica. O tamanho médio do grão é de 10 nm. ....  | 38 |
| FIGURA 18: Histograma obtido da figura por análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP25 de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas pelo método da co-precipitação. O tamanho médio do grão é de 10 nm. ....   | 39 |
| FIGURA 19: Histograma obtido da figura por análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP80 de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas pelo método da co-precipitação dopadas com 5% de Gd. O tamanho médio do grão é de 12 nm. ....  | 39 |
| FIGURA 20: Histograma obtido da figura por análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP50Gd de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas pelo método da co-precipitação dopadas com 5% de Gd (base NaOH). O tamanho médio do grão é de 7 nm. ....                           | 40 |
| FIGURA 21: Histograma obtido da figura por análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP500 de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas pelo método da co-precipitação dopadas com 5% de Gd. O tamanho médio do grão é de 5 nm. ....  | 40 |
| FIGURA 22: Histograma obtido da figura por análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP29 de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas pelo da decomposição térmica. O tamanho médio do grão é de 10 nm. ....   | 41 |
| FIGURA 23: Processo de selagem à vácuo em vidro de quartzo das amostras. Fonte: própria autora. ....   | 43 |
| Figura 24: Espectros de PAC das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ em pastilhas com tratamento térmico feito a 450 graus Celsius e 950 graus Celsius. As duas medidas CAP foram feitas à temperatura de 295K. ....  | 44 |
| FIGURA 25: Espectros de PAC da amostra em pastilha de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ SAMP900 obtidos de medidas feitas em diferentes temperaturas: 50K, 77K, 150K, 200K e 295K. ....  | 46 |
| FIGURA 26: Variação da temperatura (K) com o campo hiperfino magnético $B_{hf}$ (T) após a obtenção do espectro PAC da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ SAMP900 medida a diferentes temperaturas. ....   | 47 |
| FIGURA 27: Espectros de CAP à temperatura de 295K da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4$ SAMP25 obtidos de medidas feitas com e sem tratamento térmico. ....   | 48 |
| FIGURA 28. Fração dos sítios de $^{111}\text{Cd}$ medidos a 295 K para as amostras SAMP25 como função da temperatura de tratamento térmico. ....   | 53 |
| FIGURA 29 : Espectros de CAP da amostra SAMP29 a diferentes temperaturas durante a medida. ....  | 54 |
| FIGURA 30: Variação da temperatura (K) com o campo hiperfino magnético $B_{hf}$ (T) após a obtenção do espectro PAC da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ SAMP29 medida a diferentes temperaturas. ....  | 55 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 31: Espectro de CAP da amostra em pastilha SAMP80 a 295 K.....  | 59 |
| FIGURA 32: Espectros de CAP da amostra SAMP50Gd a diferentes temperaturas durante a medida.....  | 61 |
| FIGURA 33: Variação da temperatura (K) com o campo hiperfino magnético $B_{hf}$ (T) após a obtenção do espectro PAC da amostra de $Fe_3O_4$ SAMP50Gd medida a diferentes temperaturas..... | 62 |
| FIGURA 34: Comparação dos espectros CAP das amostra de $Fe_3O_4$ dopadas com 5% de Gd, SAMP80 e SAMP50Gd medida a 295 K (depois do tratamento térmico). .....                              | 67 |
| FIGURA 35 : Espectros de CAP da amostra SAMP500 a diferentes temperaturas durante a medida.....  | 68 |
| FIGURA 36: Variação da temperatura (K) com o campo hiperfino magnético $B_{hf}$ (T) após a obtenção do espectro PAC da amostra de $Fe_3O_4$ SAMP500 medida a diferentes temperaturas.....  | 68 |

## Lista de tabelas

|   |    |
|---|----|
| TABELA 1. Comparação dos dados experimentais com a literatura (Henn and Milisenda, 2004) de difração de raios X.....  | 30 |
| TABELA 2: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP a 295 K para a amostra SAMP25 sem tratamento térmico e com tratamento a 673 K..... | 49 |
| TABELA 3: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP para a amostra SAMP25 a 295 K após tratamento térmico a 873 e 1073 K.....          | 49 |
| TABELA 4: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP para a amostra SAMP25 a 295 K após tratamento térmico a 1073 K.....                | 50 |
| TABELA 5: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP para a amostra SAMP 29 a 77K, 295 K, 473 K, 673 K e 873 K.....                     | 56 |
| TABELA 6: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP para a amostra SAMP80 a 295 K.....   | 60 |
| TABELA 7: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP para a amostra SAMP50Gd a 77K, 295 K, 295 K (final), 473 K, 673 K e 873 K.....     | 63 |
| TABELA 8: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP para a amostra SAMP500 a 77K, 308,15 K, 473 K e 673 K.....                         | 69 |

## 1. Introdução

Segundo Callister (2008), os primeiros estudos a partir de estruturas grandes e complexas foi averiguar os fundamentos das estruturas mais simples era o que os pesquisadores faziam no passado para a compreensão sobre a física e a química dos materiais. Nos dias atuais, com o advento de técnicas de alta resolução que facilitam o estudo de moléculas e átomos individualmente, pode ser feita a manipulação destes para formar novas estruturas, promovendo o desenvolvimento de materiais novos que são fabricados partindo de constituintes em nível atômico.

A “nanotecnologia” é a organização dos átomos que promove espaço para o desenvolvimento de propriedades físicas que só são possibilitadas pela escala nano. O progresso tecnológico se beneficiará dos materiais “nano”, nos quais as dimensões são da ordem de  $10^{-9}$  m e menores do que 100 nanômetros. (Callister, 2008).

Óxidos de materiais magnéticos apresentam muitas propriedades magnéticas e elétricas já que alguns destes óxidos podem ser bons condutores, supercondutores ou bons isolantes dependendo de suas propriedades elétricas e por isso são fundamentais para o prosseguimento de novas tecnologias em aplicações médicas e de engenharia. Entretanto alguns óxidos magnéticos exibem particularidades fazendo com que estes materiais possam ter aplicações tecnológicas e em tratamentos médicos quando o tamanho de grão é reduzido. Os óxidos nanoparticulados de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  têm mostrado propriedades superparamagnéticas que são fundamentais para a aplicação de hipertermia no tratamento de tumores malignos ou na entrega controlada de medicamentos no organismo (Tran *et al*, 2010).

Os óxidos nanoparticulados de fórmula  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  podem ser produzidos por métodos *top-down* e *bottom-up*. O primeiro método consiste na modelação em ampla escala, diminuindo as dimensões laterais até alcançar a nanoescala, como por exemplo a produção de NPs pelos métodos mecânicos através da moagem com moinho de bolas. Nos métodos do tipo *bottom-up*, as moléculas e os átomos são rearranjados para se organizarem na escala nanométrica, como por exemplo os métodos de síntese de NPs a partir de sais pela co-precipitação (Mijatovik *et al*, 2005).

Uma forma eficiente e precisa de investigação local em materiais é feita por meio das interações hiperfinas que são interações entre os núcleos dos átomos presentes na amostra com campos externos gerados pelas distribuições de cargas e spins na sua vizinhança. Um gradiente de campo elétrico interage com o momento quadrupolar elétrico dos núcleos por meio da interação de quádruplo elétrico e este gradiente é gerado por uma distribuição de cargas. O momento de dipolo magnético dos núcleos interage com campo magnético local induzido por uma distribuição de *spins* (Genene, 2003).

De acordo com Freeman (1967), métodos que utilizam interações hiperfinas – as interações entre os momentos nucleares, as cargas e spins eletrônicos na sua vizinhança – são métodos muito eficientes e precisos por causa do seu curto alcance de interação local em escala atômica que podem fornecer informações importantes para nanomateriais. Dentre os métodos de interações hiperfinas se destacam: espectroscopia Mössbauer (EM) e a espectroscopia de Ressonância Nuclear Magnética (RMN) que por serem técnicas de ressonância não são eficientes e precisas para temperaturas muito altas devido aos intensos movimentos vibracionais ou rotacionais dos átomos que interferem na ressonância. Neste aspecto a espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (CAP) é superior, pois seu sinal não é degradado por temperaturas altas. A desvantagem da espectroscopia CAP está na necessidade de inserção de núcleos radioativos nas amostras, embora a quantidade necessária seja extremamente pequena (menores que 1 ppb), isto exige uma técnica de inserção dos núcleos de prova como implantação iônica, difusão, adição ou irradiação, além da infraestrutura adequada e licenciada para manipulação de substâncias radioativas.

Segundo Schatz (1996), é possível estudar diferentes propriedades do material a partir de uma perspectiva atômica. O isótopo  $^{111}\text{In}$ , que decai para  $^{111}\text{Cd}$  por captura eletrônica pode ser produzido por reações nucleares  $^{110}\text{Cd}(d,n)^{111}\text{In}$ , ou  $^{109}\text{Ag}(\alpha,2n)^{111}\text{In}$ . A espectroscopia CAP é capaz de medir interações hiperfinas elétricas, magnéticas ou combinadas elétricas e magnéticas e é particularmente adequada para este estudo pelo fato de ser uma técnica nuclear que observa o material sob um ponto de vista atômico, uma vez que o alcance da interação hiperfina é muito curto.

Pelas perspectivas teóricas e práticas, os nanomateriais metálicos são bastante significativos, pois representam uma classe promissora de nanomateriais pela

aplicabilidade nas áreas de optoeletrônica, termal, magnética e por possuírem particularidades superiores na área de catálise quando são comparadas com o material na escala *bulk* (*bulk* é o material na escala maior que a escala nano, ou seja, maior que 100 nm). A banda de condução é ausente para nanopartículas metálicas, sendo substituída por estados discretos na banda devido ao confinamento quântico dos elétrons (Zhou *et al*, 2007).

A sonda radioativa utilizada neste presente trabalho é o  $^{111}\text{Cd}$  para verificar os parâmetros hiperfinos das amostras e este radionuclídeo foi incorporado na rede cristalina das amostras ao colocar gotas do radiofármaco  $^{111}\text{InCl}_3$  que é fabricado em aceleradores, importado e distribuído pelo Centro de Radiofarmácia do IPEN para o uso no laboratório de Interações Hiperfinas do Centro do Reator de Pesquisas do IPEN.

### **1.1 Justificativa**

Os óxidos de ferro possuem resposta magnética mais estável e são biocompatíveis e fáceis de funcionalizar. De acordo com Jeong (2007), o óxido mais utilizado nas diversas formas de aplicações biomédicas é a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

O uso de nanopartículas magnéticas em biomedicina é uma área muito nova e altamente multidisciplinar que exigem um leque de conhecimento científico que vai desde a química inorgânica, para a preparação das nanopartículas, passando pela bioquímica e ciências médicas, até a física básica para a descrição das propriedades magnéticas e como estas podem ser aperfeiçoadas.

## 2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

**2.1** Estudar e sintetizar nanopartículas magnéticas (MNPs) de magnetita, ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com tamanho adequado para aplicações biomédicas (menor que 20 nm) através de dois diferentes métodos de síntese (co-precipitação e decomposição térmica);

**2.2** Sintetizar nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puras por co-precipitação e decomposição térmica;

**2.3** Sintetizar nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por co-precipitação dopadas com 5% de gadolínio pela co-precipitação;

**2.4** Caracterizá-las para análise da morfologia por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), determinação da composição química das NPs por Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (EDX), estrutura cristalina através da Difração de Raios X (DRX) e estudo de parâmetros hiperfinos e propriedades magnéticas das nanopartículas pela Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (CAP) para estudo de interações hiperfinas e magnetismo destas NPs. O objetivo de dopar a amostra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com 5% de gadolínio foi de verificar a alteração do comportamento magnético da amostra com a presença do dopante através do estudo de interações hiperfinas por CAP e também porque as NPs dopadas com Gd possuem aplicações em diagnóstico por imagem.

## 3. Revisão da Literatura

### 3.1. Nanopartículas magnéticas

A magnetita de fórmula  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  possui a estrutura CFC (cúbica de faces centradas) de espinélio invertido. Podem ser sintetizados nanomateriais com monodomínio magnético (que possuem apenas um domínio magnético) por terem o tamanho reduzido. A equação seguinte representa o cálculo do diâmetro crítico para que

a nanopartícula tenha apenas um domínio magnético (Guimarães, 2009 e Condomitti, 2012):

$$d_{cr} = \frac{72\sqrt{AKa}}{\mu_0 M_s^2}$$

Desta equação temos que  $A$  é a constante de troca,  $Ka$  é a constante de anisotropia magnética e  $M_s$  é a energia magnetostática. Assim, para as nanopartículas de  $Fe_3O_4$ , o tamanho de 128 nm é o diâmetro crítico para o fenômeno de superparamagnetismo (Condomitti, 2012).

### 3.1.1 Aplicações biomédicas nas nanoferritas

Amplas possibilidades de aplicações médicas, diagnósticos e terapias são possíveis quando a biologia molecular é associada à nanotecnologia. Especificamente as nanoferritas ampliam a descoberta de novos materiais, suas aplicações e fenômenos. Nanomateriais magnéticos apresentam particularidades que lhes conferem várias aplicações biomédicas (Pankhurst *et al*, 2003).

As nanopartículas magnéticas (NPs) possuem dimensões controláveis que variam de 1 nm a 100 nm, que são menores do que células (10–100  $\mu$ m) e vírus (20 – 450 nm) e comparáveis às dimensões de proteínas (5–50 nm) e genes (2 nm de largura e até 100 nm de comprimento). Devido às suas dimensões reduzidas, as nanopartículas podem ter sua superfície recoberta com moléculas biocompatíveis para fazer com que estas NPs possam “marcar” tumores e entidades patogênicas para destruí-los.

Pelo fato de possuírem magnetismo, as NPs podem ser manipuladas pela aplicação de um campo magnético externo. Este fato combinado com a penetrabilidade do campo magnético no tecido humano abre um leque de possibilidade de aplicações das NPs que envolvem o transporte ou imobilização das entidades biológicas marcadas. Assim, as NPs podem ser utilizadas para “entrega controlada” quando um polímero biocompatível (PEG, por exemplo) é incorporado na sua superfície junto com um fármaco, tal como uma droga anti-câncer ou como um guia de radionuclídeos para uma

região-alvo do corpo humano, como um tumor maligno. Dentro desta mesma função, as NPs podem ser ter a função de separar entidades biológicas *in vitro*.

### **3.1.2.Hipertermia**

As nanopartículas magnéticas possuem resposta ressonante às variações no tempo quando um campo magnético é aplicado, o que faz com que elas absorvam energia que se transfere neste processo, resultando em uma elevação de temperatura destas partículas. Assim, as nanopartículas se transformam em agentes de hipertermia, elevando a temperatura de partes selecionadas do organismo, como por exemplo um tumor maligno. Podem atuar também como agente auxiliar em quimioterapia ou radioterapia, pois o aquecimento promove destruição a das células malignas, aumentando a eficiência da quimioterapia e diminuindo efeitos colaterais (Maeda, 2001).

Devido ao seu tamanho reduzido, Maeda (2001) afirma que as NPs são, portanto, particularmente promissoras para o tratamento do câncer, pois também se beneficiam do efeito de retenção e permeabilidade realçadas (EPR, do inglês enhanced permeability and retention). Este efeito é a base para que medicamentos seletivamente atinjam o tumor, pois a célula tumoral possui vascularização diferenciada em relação à célula sadia.

Segundo Maeda (2001), as NPs podem tanto serem utilizadas para o procedimento de entrega controlada de um medicamento até um tumor quanto para tratamento do tumor por hipertermia, sendo que esta última consiste no aquecimento do tecido do tumor até níveis que possam destruí-lo. Os métodos tradicionais de terapia de câncer por hipertermia consistem da exposição do paciente em um ambiente aquecido, em que todo o corpo é submetido a um aquecimento na faixa de cerca de 43 °C a 45 °C. Na terapia utilizando NPs, que são conduzidas até o tecido do tumor, um campo magnético externo ao corpo é usado para causar o aquecimento do tecido do tumor pelo mecanismo de relaxação de Néel dos momentos magnéticos das nanopartículas. Este tipo de terapia possui baixo risco para o corpo do paciente e causa muito menos efeitos

colaterais quando comparado a terapias tradicionais de tratamento de câncer. Outra grande vantagem da hipertermia é possibilitar a repetição do procedimento.

A manutenção do tamanho das nanopartículas na escala nanométrica é essencial para se beneficiar das propriedades do efeito EPR. A grande razão área/volume juntamente com a interação magnética dipolo-dipolo das nanopartículas faz com que estas tendam a formar aglomerados (Laurent, 2011).

Estimulado pela ação de um campo magnético e através da histerese e da relaxação, as nanopartículas magnéticas podem produzir uma elevação da temperatura. A área sob a curva da histerese e a energia dissipada na histerese são grandezas proporcionais. Porém, as propriedades magnéticas das nanopartículas são dependentes do tamanho das partículas. Os domínios magnéticos descrevem materiais magnéticos de morfologia aumentada, entretanto pode-se observar domínio único em materiais magnéticos de tamanho reduzido, abaixo do diâmetro crítico  $D_C$ , comparável às dimensões do domínio. O bloqueio energético anisotrópico magnético para a inversão da orientação do *spin* é corresponde ao produto da constante anisotrópica magnética ( $K_V$ ) e do volume da partícula ( $V$ ) (Pradhan, 2007).

Para nanopartículas, a energia térmica é suficiente para ocorrer a inversão de *spin*, porém insuficiente para vencer a energia de troca de acoplamento *spin-spin*. Para partículas menores ainda, ocorre o fenômeno do superparamagnetismo (SPM) quando os momentos atômicos individuais mantêm seus estados ordenados. Isto leva a uma supressão da histerese, porém a curva M-H mantêm a forma sigmóide. O fenômeno de superparamagnetismo faz com que a nanopartícula possua magnetismo momentâneo quando aplicado um campo magnético externo  $B$ , alinhando-se a este campo e quando retirado o campo magnético a nanopartícula não mantêm este magnetismo pois há a presença de monodomínios devido ao tamanho reduzido das MNPs, o que é de fundamental importância no tratamento de câncer por hipertermia e obtenção de imagens de diagnóstico já que as MNPs são injetadas no paciente.

### **3.1.3. Entrega controlada de fármacos**

Óxidos de materiais magnéticos são muito importantes para o desenvolvimento de novas tecnologias em aplicações médicas e de engenharia. De acordo com Jeong (2007), o óxido mais utilizado nas diversas formas de aplicações biomédicas é a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Esse tipo de material exibe uma grande variedade de propriedades magnéticas e elétricas pois alguns destes óxidos são bons condutores, supercondutores ou isolantes, o que varia com suas propriedades elétricas. Alguns óxidos magnéticos exibem importantes propriedades que podem ser usadas em tratamentos médicos e aplicações tecnológicas quando o tamanho de grão é drasticamente diminuído.

Segundo Tran (2010), as propriedades superparamagnéticas do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticulado podem beneficiar pacientes que sofrem de câncer por poderem ser usadas na hipertermia ou na entrega controlada de medicamentos (*drug delivery*). Como o tamanho das nanopartículas é inferior a 50 nm, elas conseguem passar através dos capilares e atingir praticamente qualquer órgão interno, fixando-se nas células tumorais (Barreto, 2013). Segundo Maeda (2001), devido ao seu tamanho reduzido, as MNP são, portanto, particularmente promissoras para o tratamento do câncer, pois também se beneficiam do efeito de retenção e permeabilidade realçadas (EPR, do inglês *enhanced permeability and retention*). Todas essas propriedades têm motivado extensas pesquisas em física, química e biologia para investigar óxidos magnéticos utilizando diferentes métodos científicos.

#### **3.1.4. Aplicações biomédicas das nanopartículas de óxido de ferro dopadas com Gadolínio**

O gadolínio, de símbolo Gd e de número atômico igual a 64, possui massa atômica de 157,25 u. À temperatura ambiente, o gadolínio encontra-se no estado sólido. Ele faz parte do grupo das terras raras. Segundo a FDA (2014), íons paramagnéticos como o íon gadolínio se movimentam de maneira diferenciada em um campo magnético, particularidade esta que torna o gadolínio aplicável na medicina para obtenção de imagens de ressonância magnética (MRI).

Nanomateriais de óxido de ferro e de óxido de ferro dopado com gadolínio são aplicáveis na área de terapia e diagnósticos biomédicos (Hafeli, 1997). Uma das áreas

de interesse em terapias é a aplicação em entrega controlada de drogas no paciente (Rudge, 2001). Outra área de interesse para este tipo de material é a hipertermia. Comparadas com células saudáveis, as células de tumor se mostram mais suscetíveis a danos causados pelo aquecimento local (Van der Zee, 2002).

### **3.2.Métodos de síntese de nanopartículas magnéticas**

#### **3.2.1.Método da co-precipitação**

De acordo com Condomitti (2012), no método da co-precipitação, na reação entre dois sais contendo os metais de interesse nos estados de oxidação apropriados podem ser obtidas as nanoferritas. Em meio alcalino e atmosfera inerte com a retirada da maior parte do oxigênio da água Milli-Q com borbulhamento com nitrogênio gasoso a reação torna-se viável. Assim é possível obter nanopartículas com baixo custo com controle de morfologia e tamanho de acordo com as condições do meio reacional (temperatura e pressões ambientes). Segundo Alves (2012), a co-precipitação é a rota química mais simples, rápida e de baixo custo para a síntese de nanoferritas. A co-precipitação dos sais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com uma solução alcalina o método mais comum (Lin *et al*, 2008). O tamanho, a morfologia e composição das nanoferritas depende do tipo de sais utilizados (cloretos, sulfatos, nitratos, percloratos, etc.), da razão molar entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , do pH da reação (Gupta, 2005) e do quão forte é a base utilizada (Lodhia *et al*, 2010). Há um crescimento das nanopartículas com perda de tamanho uniforme quando a concentração dos sais é elevada, (Willard *et al*, 2004).

Pela primeira vez as nanopartículas magnéticas foram sintetizadas pela precipitação de cloretos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  numa solução alcalina por Massart (1981). Depois, o método da co-precipitação foi pesquisado para a fabricação de nanoferritas por causa das suas vantagens. Quase todas as nanopartículas de magnetita aplicadas em pesquisas médicas são feitas pelo método da co-precipitação pois sua superfície modifica-se com facilidade para hidrofílica, adequando-se nas aplicações clínicas (Tao *et al*,2008).

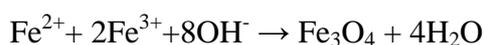
A razão entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  altera a qualidade das nanopartículas, pois valores abaixo desta razão (<0.3) formavam goetita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) e para razões entre 0.3 e 0.5 apareciam duas fases com partículas de tamanhos diferentes. A razão de 0.5

estequiométricamente dá origem à magnetita, sendo que as nanoferritas apresentam tamanho mais homogêneo e composição definida (Jolivet *et al*, 1992).

A razão molar entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  tem que permanecer em 1:2 para aumentar a qualidade das nanoferritas obtidas (Wei e Viadero, 2007). Características como a concentração dos sais de ferro, temperatura e oxigênio devem ser mantidas, principalmente a razão molar entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo que se a razão fosse maior daria origem a nanopartículas de tamanho maior. A razão molar entre 0.4 e 0.6 originam nanopartículas mais monodispersas, aplicáveis em medicina para contraste em imagem de ressonância magnética (Babes *et al*, 1999).

Segundo Lodhia *et al*, (2010) o tamanho das nanoferritas tem relação com o pH e/ou a razão entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . De acordo com Kim *et al* (2003) com pH entre 1 e 4 é possível que o  $\text{Fe}^{3+}$  dê origem à goetita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) e que a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é obtida com pH alto, entre 9 e 14. Sobre a temperatura na síntese das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , elas aumentavam o seu tamanho com o aumento da temperatura, quando esta era maior que  $50^\circ\text{C}$  (Sun *et al*, 2006).

Segundo Lin *et al* (2008), as nanopartículas de magnetita são sintetizadas ao adicionar uma base à mistura aquosa de sais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (1:2) com pH alto entre 9 e 14 (Lodhia *et al*, 2010). Assim, a reação dá origem a um pó de cor preta. A reação global é a seguinte:



A síntese deve ser feita sob atmosfera livre de oxigênio, evitando ou pelo menos limitando a oxidação dos íons antes da co-precipitação, para não mudar as propriedades físicas e químicas das nanoferritas (Lodhia *et al*, 2010). O processo de borbulhar gás inerte na água da reação evita a oxidação crítica da magnetita e faz com que o tamanho da partícula seja menor (Gupta, 2005). A oxidação das nanoferritas pode ser limitada com este processo de borbulhar gás inerte na água, porém não é possível que esta oxidação seja totalmente evitada durante a síntese (Gubin, 2009).

A oxidação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  forma o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Lodhia *et al*, 2010). Os dois óxidos possuem cristalografia diferente: em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  os íons de ferro ocupam posições octaédricas (no octaedro, os espaços estão todos preenchidos pelos íons de ferro); em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  existem vacâncias nos sítios octaédricos que podem ser preenchidas por cátions.

A co-precipitação é o método mais simplificado e mais eficaz para se obter nanoferritas (Lodhia *et al*, 2010). A produção de quantidades elevadas de NPs é a maior vantagem das reações de co-precipitação química (Willard *et al*, 2004). A co-precipitação em água na síntese de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> já é pesquisada há muitos anos, mas as dificuldades que surgem na síntese com este método ainda permanecem, como a agregação delas. Segundo Kim *et al* (2008), o fato das nanoferritas se agregarem se dá pelas interações de Van der Waals entre elas. De acordo com Maity e Agrawal (2007), a agregação das nanoferritas é causada pela interação dipolo-dipolo. Para que seja evitada esta agregação indesejada que pode causar alteração nas suas propriedades, é preciso que seja feita a funcionalização da superfície, que consiste em incorporar um polímero na superfície das NPs.

### 3.2.3 Método da decomposição térmica

Pelo método da decomposição térmica é possível confeccionar nanoferritas com boa monodispersão e com morfologia de bastante qualidade (Maity *et al*, 2009). Este método utiliza vários tipos de íons precursores, como Fe(acac)<sub>3</sub> (acetilacetato de ferro III), Fe(Co)<sub>5</sub> (pentacarbonil de ferro) e complexos de Fe(oleato)<sub>3</sub>, a altas temperaturas (Lin *et al*, 2008). Uma desvantagem do método de decomposição térmica é que torna-se essencial a utilização de grandes quantidades de precursores tóxicos e de surfactantes no solvente orgânico e deve-se ter o cuidado prévio de fazer um tratamento de purificação das nanopartículas antes das aplicações em medicina para que se tenha o controle preciso do tamanho das nanoferritas sintetizadas (Chin *et al*, 2011). Para Maity *et al* (2009), a decomposição térmica consiste na decomposição de Fe(acac)<sub>3</sub> em um solvente orgânico de temperatura de ebulição alta, com ácido oleico e oleilamina.

A funcionalização da parte exterior (*shell*) das nanopartículas, ou seja, a incorporação de um polímero na superfície das NPs, é fundamental para que um fármaco seja incorporado às nanopartículas e possa ser liberado no organismo através da entrega controlada deste medicamento, onde as nanopartículas atuarão como carregadoras do fármaco. A superfície de baixa polaridade dos materiais sintetizados não podem ter aplicações em medicina, já que são incompatíveis biologicamente e possuem fobia a água. Assim, existe o desafio da adequação das nanopartículas para se tornarem biocompatíveis através de polímeros biocompatíveis incorporados na

superfície das NPs (Lin *et al*, 2008). Quanto maior o tempo de reação, maiores e menos monodispersas são as nanopartículas. Foram sintetizadas nanopartículas de 4 nm e 6 nm com reação de duração por 1h e 2h respectivamente (Chin *et al*, 2011).

### **3.3. Técnicas Experimentais de Caracterização**

#### **3.3.1. Espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDX)**

A Espectrometria por fluorescência de raios X (EDX) analisa a composição química dos materiais (Lima, 2010). O EDX é um sistema XRF de energia dispersiva, onde os raios-X são captados por um detector no qual é um semicondutor que promove várias análises elementares ao mesmo tempo, favorecendo uma ágil análise na ordem de partes por milhão. Devido ao efeito fotoelétrico, o EDX é considerado uma técnica de emissão atômica (Nagata, 2001). Um elétron pode ser arrancado das camadas eletrônicas mais interiores quando um átomo sofre um processo de irradiação com fonte de raios-X (tubo de raios-X, indução por partícula, radioisótopos naturais, luz síncrotron, etc ). Elétrons das camadas eletrônicas mais externas ocupam as vacâncias geradas para saírem do estado excitado para o estado fundamental, liberando a diferença de energia (DE) existente entre os dois níveis de energia envolvidos.

A radiação emitida para cada transição é característica pelos níveis de energia variando para cada elemento, permitindo que a energia liberada identifique o material estudado. A intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da amostra, permitindo que a Espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão em energia mostre informações que podem ser caracterizar quantitativamente o material de interesse mesmo que ele seja totalmente desconhecido (Nagata, 2001). O EDX é vantajoso frente a outras técnicas de análise, tais como Espectrometria de Absorção Atômica (AA) e Espectrometria de Emissão de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP), pois as características físicas da amostra estas duas últimas técnicas necessitam operações prévias de tratamento. A Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva também é mais vantajosa quando se deseja estudar um material

desconhecido por ser capaz de promover uma análise qualitativa da composição da amostra (Nagata, 2001).

A energia e a intensidade da radiação emitida são insensíveis à forma química na qual está o elemento, pois a técnica envolve os elétrons das camadas mais interiores. Esta particularidade promove a ausência de interferências o que torna a Espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão em energia um diferencial frente a outras técnicas espectroscópicas que envolvem transições de elétrons de valência, mesmo não permitindo a especiação química de elementos. Assim, o que define a natureza da interação com a radiação é a forma química em que o elemento de interesse se apresenta (Nagata, 2001).

### 3.3.2. Difração de Raios X (DRX)

Por caracterizar estruturalmente um material, a técnica da difração de raios X é bastante adequada para caracterizar diversos tipos de amostras. Os experimentos de Von Laue condicionados pelas propostas de difração de W. H. Bragg e W. L. Bragg possibilitaram a aplicação desta técnica. A difração de raios X permite a verificação se foi formado o composto de interesse, se há outras fases e também permite obter informações tais como o tamanho de grão e os parâmetros de rede cristalina (Cullity, 1956).

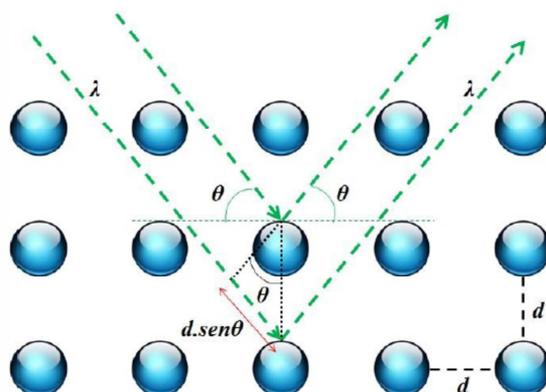


FIGURA 1: Esquemática da difração de raios X pelos átomos de uma amostra. Fonte: Cullity (1956).

Considerando planos paralelos da rede cristalina separada por uma distância  $d$ , como mostra a figura 1, e a radiação X incidindo sobre estes planos em um ângulo com a superfície da rede cristalina, a diferença de caminho para os raios refletidos pelos planos adjacentes é determinado por trigonometria simples. Quando a diferença de caminho para raios refletidos é um número inteiro de comprimentos de onda acontece a interferência construtiva gerada pela radiação proveniente de planos sucessivos, como mostra a lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Consequente da periodicidade da rede cristalina com  $\lambda \leq 2d$ , a lei de Bragg é mostrada na equação acima. Por causa da característica de o ângulo de incidência ser igual ao ângulo de reflexão, somente alguns valores de  $\theta$  são somados às reflexões advindas de todos os planos paralelos.

Segundo Lima (2010), pelo “método do pó” os materiais são analisados no difratômetro onde os raios X são difratados pelos cristalitos e fazem um ângulo  $\theta$  com o feixe, de acordo com a lei de Bragg. O programa empregado na análise é o Rietica, que faz o ajuste dos picos pelo método de Rietveld (Hunter, 2000 e Young, 1995), do qual se obtém a análise do tamanho do cristalito, largura a meia altura do pico principal, fatores térmicos e o deslocamento dos picos (Lima, 2010).

### **3.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Por mostrar o tamanho, a dispersão e a forma dos nanomateriais, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma das técnicas mais empregadas para caracterizar nanopartículas (Wang, 2000).

Segundo Fonseca (2005), para visualizar uma amostra na qual o feixe de elétrons é capaz de atravessar, são utilizados os componentes de fonte de radiação, lentes condicionadoras do feixe e aumento da imagem através de sucessivos estágios de lentes

do MET. Para usar o feixe de elétrons é preciso haver vácuo em todo o MET, e para a utilização de amostras muito finas a imagem é mostrada por filmes ou telas fluorescentes.

Os elétrons passam por uma região no centro do ânodo e após isso passam por muitos conjuntos de lentes eletromagnéticas que fazem o foco do feixe no material. O canhão eletrônico possui um cátodo que é aquecido e um cilindro de Wehnelt que blinda a polarização em um isolador. O canhão eletrônico é formado em conjunto com o ânodo. O objetivo de um sistema de lentes condensadoras é independente do tamanho do feixe incidente e do seu ângulo de convergência da amostra, o que faz com que seja plausível a diminuição da secção transversal do feixe incluso que é utilizado para iluminação da área de análise do material. O feixe eletrônico alinhado e a variação do incidente à ótica da lente objetiva compõem uma função intrínseca da iluminação no MET. O foco da imagem na tela é controlado pela lente objetiva (Fonseca, 2005).

Há o espalhamento por causa de variadas densidades dentro do material ou diferentes interações físicas entre os elétrons e a amostra no MET quando o feixe de elétrons incidem através do material de estudo. O número de elétrons transmitidos será menor e o lugar da imagem será mais escuro de acordo com o número atômico. Os elétrons dão origem a uma imagem projetada do material na tela fluorescente com o foco adequado e ampliações selecionados. A imagem então é registrada por câmara CCD dentro do MET. O MET caracteriza morfológica e cristalograficamente materiais cristalinos (Fonseca, 2005).

A difração é importante quando o comprimento de onda dos elétrons está relacionado à distância entre os átomos nos sólidos. A interação entre feixes que atravessam regiões da amostra entre as quais há diferentes fases promovidas por espessuras diferentes e estrutura cristalina são consequências do contraste de fase que tem como exemplo a observação de empilhamento em cristais com defeitos (Fonseca, 2005).

De acordo com Fonseca (2005), levar em conta o comprimento de onda facilita a resolução átomos um a um, pois as tensões de estudo, entre 100 e 200 kV, são de resolução de aproximadamente 0.25 nm, o que faz com que o MET detecte nanopartículas depositadas a partir de soluções reacionais por causa da alta resolução deste tipo de microscopia.

Segundo Crabtree *et al* (1982), a capacidade do MET é de analisar MNPs de concentração coloidal  $\geq 10^{-12}$  M, tornando possível a identificação de nanopartículas de metais de transição e a determinação do tamanho médio de grão. O MET com suas limitações deve estar combinado com outras técnicas, como por exemplo a difração de Raios-X para determinar a sua verdadeira natureza.

Segundo Willians (1994), para ter informações tais como a estrutura, hábito cristalino e orientação da molécula a difração eletrônica é feita em uma análise de MET. A capacidade de espalhamento do MET é maior do que de técnicas de difração, pois os elétrons são espalhados pelo campo elétrico dos núcleos atômicos por depender menos da distância de núcleo do que com as duas técnicas de difração. Focalizar o feixe de elétrons em uma região do material combinando campos elétricos e magnéticos não pode ser feito com a difração de raios X. (Fonseca, 2005).

### **3.3.4 Espectroscopia de Correlação Angular gama-gama perturbada (CAP)**

Neste trabalho, a técnica nuclear utilizada para estudar as nanoferritas foi a espectroscopia de correlação angular perturbada (CAP). A Espectroscopia CAP requer a introdução de núcleos radioativos que emitem raios em cascata gama em amostras de diferentes materiais a serem caracterizados pelas medidas. Sondas radioativas foram adicionadas após a preparação dos materiais utilizando procedimentos físicos e químicos com tratamentos térmicos variados. A investigação local em materiais magnéticos é muito importante para caracterizá-los magneticamente, permitindo a compreensão e descrição das interações entre os íons magnéticos e caracterizar a rede.

Podem ser detectados campos magnéticos locais ou gradientes de campo elétrico na posição da sonda radioativa, pois o núcleo dos átomos presentes no material, através do momento quadrupolar elétrico ou momento de dipolo magnético, está submetido às interações hiperfinas devido às distribuições de carga e *spin* ao seu redor. Assim, é possível determinar características do sólido de interesse a partir de uma perspectiva atômica.

Para investigar as diferentes origens do magnetismo, particularmente em nanopartículas magnéticas, técnicas que estudam em escala atômica têm sido utilizadas

e bem sucedidas (Sampaio, 2000). As técnicas nucleares de destaque são as que estudam as interações hiperfinas devido sua variedade de metodologias empregadas.

Métodos muito eficazes que dão informações sobre materiais nanoparticulados devido ao seu curto alcance por terem caráter local em escala atômica são os métodos que utilizam interações hiperfinas, que são as interações entre os momentos nucleares, as cargas e *spins* eletrônicos na sua vizinhança. Entre as mais conhecidas técnicas de medidas das interações hiperfinas estão: Ressonância Nuclear Magnética (RMN) e a espectroscopia Mössbauer (EM). Por causa dos fortes movimentos vibracionais ou rotacionais dos átomos e por serem técnicas de ressonância não são eficientes e precisas para temperaturas elevadas. Neste aspecto a espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (CAP) é superior, pois seu sinal não é degradado por temperaturas altas.

Outra vantagem da espectroscopia CAP está no fato de que os núcleos de prova podem estar presentes em qualquer região das nanopartículas, tanto no seu caroço, quanto na camada externa e também no seu revestimento, sendo possível estudar as interações hiperfinas em todas estas regiões. Especificamente em relação à medida do campo hiperfino magnético, o uso de pontas de prova de Fe, como é o caso da espectroscopia Mössbauer, não fornece com exatidão o campo magnético da sua vizinhança, uma vez que os elétrons 3d do Fe contribuem com um campo muito alto que mascara os campos da vizinhança. Neste aspecto a espectroscopia CAP pode usar núcleos de prova de átomos de camada fechada, como o Cd, que somente é sensível aos campos de sua vizinhança. A desvantagem da espectroscopia CAP está na necessidade de inserção de núcleos radioativos na amostras, embora a quantidade necessária seja extremamente pequena, menores que 1 ppb, isto exige uma técnica de inserção dos núcleos de prova como implantação iônica, difusão, adição ou irradiação, além da infraestrutura adequada e licenciada do laboratório para manipulação de substâncias radioativas e a presença de uma equipe de Proteção Radiológica.

O método da espectroscopia CAP é baseado na observação da interação hiperfina do momento nuclear com o campo magnético extra-nuclear ( $B_{hf}$ ) ou gradiente de campo elétrico ( $V_{ii}$ ) (Pinheiro *et al*, 2013). O momento magnético nuclear de dipolo interage com o campo magnético hiperfino em nanoferritas que possuem estrutura cristalina e são magnéticas (Adams *et al*, 1994).

Segundo Mercurio (2009), a correlação angular perturbada é dada pela seguinte equação:

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta)$$

Sendo que o  $G_{kk}$  é o fator de perturbação que é dado pela somatória de  $S_{kn}$  que é a amplitude normalizada dada de cada frequência de transição multiplicada pelo  $\cos \omega_n t$  representada pela equação abaixo:

$$G_{kk} = \sum_n S_{kn} (\cos \omega_n t)$$

### **Interação hiperfina elétrica**

O gradiente de campo elétrico (GCE) e o parâmetro de assimetria  $\eta$  podem ser calculados pela equação da correlação angular perturbada. De acordo com Mercurio (2009), a frequência quadrupolar elétrica  $V_Q$  é dada pela seguinte equação:

$$V_Q = \frac{eQV_{zz}}{h}$$

Sendo que  $V_{zz}$  é a grandeza do GCE.

Em amostras com simetria axial, como é o caso das estruturas cúbicas, a direção da componente principal  $V_{zz}$  coincide com o eixo de simetria, tornando o tensor GCE diagonal com  $V_{xx} = V_{yy}$  e assim,  $\eta = 0$ , que é o caso das nanopartículas estudadas neste trabalho as quais possuem estrutura cúbica.

### **Interação hiperfina magnética**

Segundo Junqueira (2004), a detecção de campos magnéticos presentes em uma certa região da amostra é possibilitada pela presença de um momento magnético no núcleo da sonda radioativa. O campo magnético  $B$  interage com o momento magnético com razão giromagnética dada por

$$\gamma = \frac{\mu_N \cdot g}{\hbar}$$

Sendo  $\mu_N$  o magneton nuclear e “g” o fator do estado intermediário.

A hamiltoniana que designa a interação entre o momento de dipolo magnético nuclear  $\mu$  com um certo campo B para um campo magnético na direção de Z é

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_N \vec{I}_z \vec{B}_z$$

A frequência de Larmor ( $\omega_L$ ) entra na função correlação angular dependente do tempo  $W(\theta, t)$  através do fator de perturbação  $G_{kk}(t)$ . A frequência de Larmor é dada por

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -g \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{B}_z$$

O período da curva de  $R(t) = A_{22}G_{22}(t)$  ( $T = \frac{2\pi}{\omega_L}$ ) permite a observação da frequência

$\omega_L$ . Assim, o campo hiperfino magnético é determinado pela equação da frequência de Larmor (Junqueira, 2004).

O sinal interno do campo magnético pode ser medido aplicando um campo polarizador na parte externa, já que os domínios magnéticos do material se alinham na direção do campo aplicado, e quando for na direção perpendicular ao plano dos detectores, a função correlação angular é dada por:

$$W(\theta, t, \pm B) = 1 + \sum_{n=2}^{k=\text{máx}} b_n \cos[n(\theta \mp \omega_L t)]$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre os detectores e os coeficientes  $b_n$  são calculados por relações que são dependentes dos coeficientes de correlação angular  $A_{kk}$ .

É possível determinar o sinal da frequência de Larmor com a relação entre os sinais de  $R(t)$  e  $b_2$  se considerarmos  $K_{\text{máx}} = 2$  e o ângulo  $\theta_d = 3\pi/4$

Assim, temos:

$$R(t, \theta_d = 3\pi/4) = -2b_2 \sin(2\omega_L t)$$

### Sonda radioativa $^{111}\text{Cd}$

O núcleo radioativo empregado foi o  $^{111}\text{In}$  para verificar os parâmetros hiperfinos das nanopartículas e este radionuclídeo é incorporado na rede cristalina da nanopartícula ao colocar gotas do radiofármaco  $^{111}\text{InCl}_3$  nas amostras (100 CPM, cerca de 20  $\mu\text{L}$ ). O isótopo  $^{111}\text{In}$  decai para  $^{111}\text{Cd}$  por captura eletrônica de 416 keV, que decai para o estado fundamental através da cascata gama 171 – 245 keV. O  $^{111}\text{In}$  possui meia vida de 2,83 dias e é disponível comercialmente como cloreto de índio em solução de HCl. Difusão, implante com aceleradores ou inserção durante a síntese das nanopartículas são as formas de como o  $^{111}\text{In}$  pode ser incorporado na rede cristalina das amostras (Shatz, 1996).

No IPEN a sonda radioativa  $^{111}\text{In}$  vem na forma de solução de cloreto de índio 111 e é importado da empresa MS Nordion do Canadá, que é introduzida nas amostras cerca de 0.5  $\mu\text{l}$  por difusão térmica ou durante a síntese das amostras.

O fator  $g$  do seu estado intermediário é conhecido e possui o valor de 0,306, o qual é essencial para designar o campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ).

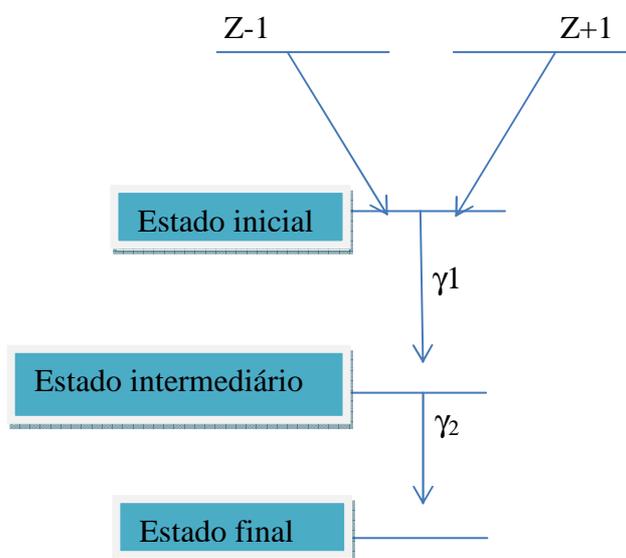


FIGURA 2: Decaimento  $\gamma$ - $\gamma$  nuclear. Adaptado de Saitovitch e Silva (2005)

## 4. Materiais e métodos

### 4.1. Materiais

Os reagentes  $\text{FeCl}_3$  (Alfa Aesar),  $\text{FeSO}_4$  (Synth),  $\text{FeCl}_2$  (Alfa Aesar) e hidróxido de amônio (Cinética química), hidróxido de sódio (Fluka), todos de grau analítico, foram utilizados na síntese das nanoferritas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas com Gd 5% pelo método da co-precipitação. O Gd (Alfa Aesar) utilizado estava na forma sólida (grau de pureza 99%) e foi dissolvido em HCl concentrado (Synth). Os reagentes ácido oleico (Sigma- Aldrich), oleilamina (Sigma-Aldrich), difenil éter (Sigma-Aldrich), etilenoglicol (Synth) e acetilacetato de ferro (III)  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (Sigma-Aldrich), todos de grau analítico foram utilizados na síntese das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pelo método da decomposição térmica.

### 4.2 Métodos

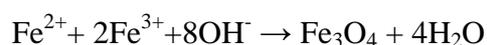
As nanopartículas magnéticas (NPs) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram sintetizadas através de dois diferentes métodos de síntese: co-precipitação e decomposição térmica. Alguns métodos de caracterização foram empregados para verificar a morfologia, a estrutura, os parâmetros hiperfinos e propriedades magnéticas das MNP, que são difração de raios X (DRX), Espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (CAP). A sonda radioativa que foi utilizada será o  $^{111}\text{In}$  para verificar os parâmetros hiperfinos das amostras e este radionuclídeo foi incorporado por difusão na rede cristalina da nanopartícula ao colocar gotas do radiofármaco  $^{111}\text{InCl}_3$  na amostra, selando a vácuo. O  $^{111}\text{InCl}_3$  é fabricado no acelerador e liberado pela Radiofarmácia do IPEN para o uso no laboratório de Física Nuclear do Centro do Reator de Pesquisas do IPEN.

### 4.2.1 Síntese nas nanoferritas de magnetita

As nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram sintetizadas pelo método da co-precipitação e da decomposição térmica e a amostra dopada com Gd 5% foi sintetizada apenas pelo método de co-precipitação.

### 4.2.2 Síntese pela co-precipitação

As nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram sintetizadas pelo método de co-precipitação (Barreto *et al*, 2011) no Laboratório de Interações Hiperfinas no IPEN. A equação da reação química é a seguinte apresentada abaixo:



Para preparar as amostras, água Milli- Q foi desaerada com nitrogênio gasoso em um balão. Depois desta etapa, FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (puro granulado 99%) e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (puro granulado 99%) foram adicionados ao balão na proporção de 1:2, respectivamente. Uma solução de 10 % de hidróxido de amônio foi adicionada à solução, a qual foi homogeneizada por agitação mecânica constante de 500 rpm. A cor da solução resultante tornou-se negra. Esta reação foi realizada durante mais 30 minutos, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> gasoso. Um precipitado negro e magnético foi obtido e este foi lavado quatro vezes com água Milli- Q até a obtenção de pH 7. Após este passo, a solução lavada foi transferida para um béquer e foi seca utilizando uma bomba de vácuo durante 12 horas. O pó magnético foi obtido e foi armazenado selado à vácuo em vidro de quartzo para evitar o contato com o oxigênio do ar e oxidar para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para a medição das primeiras amostras pela espectroscopia CAP, o pó de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi prensado para fazer uma pastilha a fim de adicionar a solução radioativa contendo a sonda <sup>111</sup>In. (<sup>111</sup>Cd). A atividade do núcleo radioativo de prova (fonte gama) <sup>111</sup>In estava a 100 CPM (escala 5) medido com contador Geiger (fabricado e disponível no IPEN). Cerca de 20 µCi de <sup>111</sup>In livre sob a forma de solução de cloreto de índio (<sup>111</sup>InCl<sub>3</sub>) foi

depositada sobre a superfície da pastilha de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em gotas e secou-se sob uma luz infravermelha. Esta pastilha foi cortada em dois pedaços e cada pastilha foi selada numa ampola de quartzo à vácuo separadamente. Duas amostras foram preparadas e após a difusão de  $^{111}\text{In}$  foram calcinadas em forno durante 16h a diferentes temperaturas, a  $950^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ , a seguir denominados SAMP950 e SAMP450, respectivamente.

Foram sintetizadas amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (SAMP900) pelo mesmo método de co-precipitação (base  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) descrito anteriormente para medidas de Correlação Angular Perturbada com variação de temperatura durante a medida. Foi feito o método de co-precipitação para a obtenção de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas com 5% de Gd (SAMP80). O mesmo procedimento de síntese da SAMP900 foi repetido para produzir a amostra de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas com Gd, sendo que o  $\text{FeCl}_3$  foi substituído pela quantidade adequada de  $\text{GdCl}_3$ , obtido pela dissolução de gadolínio sólido em  $\text{HCl}$ . Esta amostra SAMP80 foi sintetizada para verificação de parâmetros hiperfinos do comportamento do óxido quando é introduzida uma impureza na sua rede cristalina.

Pelo método da co-precipitação com os sais de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{FeCl}_2$  na proporção 1:2, utilizando uma solução de  $\text{NaOH}$  como base, foram sintetizadas amostras de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (SAMP500) de acordo com o método feito por Condomitti (2012). Também foram sintetizadas nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas com 5% de Gd (SAMP50Gd), sendo que o  $\text{FeCl}_3$  foi substituído pela quantidade adequada de  $\text{GdCl}_3$ , obtido pela dissolução de gadolínio sólido em  $\text{HCl}$ . As amostras de SAMP500 foram sintetizadas com baixa rotação (500rpm) no agitador magnético por meia hora e foram feitas duas vezes cada uma, sem  $^{111}\text{InCl}_3$  e outra com gotas de  $^{111}\text{InCl}_3$  acrescentado durante a síntese na quantidade adequada para obtenção da atividade (100 CPM). O objetivo foi de obter de nanopartículas de tamanho diferente para medir por espectroscopia CAP. A amostra de SAMP50Gd foi sintetizada duas vezes, uma com  $^{111}\text{InCl}_3$  na síntese para medir com CAP e outra sem  $^{111}\text{InCl}_3$  para medidas de raios X, EDX e MET.



**FIGURA 3:** Síntese de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pela co-precipitação sob atmosfera inerte contendo a sonda radioativa <sup>111</sup>In e blindagem de chumbo no Laboratório de Interações Hiperfinas-IPEN.  
Fonte: própria autora

#### 4.2.3 Síntese pela decomposição térmica

Para a síntese pela decomposição térmica de acordo com o protocolo de Sun (2003), foram sintetizadas as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e foram feitas duas reações, a primeira para obtenção da amostra e a segunda para o crescimento do tamanho de grão até 10 nanômetros. Para o crescimento de grão foram utilizados 0,3841g de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 9,55mL de ácido oleico, 6,58mL de oleilamina, 100 mL de difeniléter, 3,67 mL de propilenoglicol e 3,56g de Fe(acac)<sub>3</sub> e a síntese foi feita a 200°C sob refluxo. As amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtidas (SAMP29) foram caracterizadas pela espectroscopia CAP e outras técnicas (DRX e MET). O objetivo foi observar a morfologia e o tamanho de grão (MET), grupo cristalino (DRX) e parâmetros hiperfinos da amostra pela espectroscopia CAP com variação de temperatura durante a medida, o que altera o magnetismo da amostra.



**FIGURA 4:** Amostra SAMP29 de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método da decomposição térmica, um pó de coloração preta e de caráter magnético. Fonte: própria autora



**FIGURA 5:** Síntese de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por decomposição térmica com refluxo a 200 graus Celsius em banho de areia (sem sonda radioativa) no Instituto de Química da USP. Fonte: própria autora.

#### 4.2.4 Caracterização das amostras

As amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tiveram sua estrutura caracterizada pela difração de raios X (XRD), sua morfologia por microscopia eletrônica de transmissão (MET) no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM-IPEN/CNEN) em um modelo da marca JEOL, modelo JEM-2100. A composição das amostras dopadas com Gd foi analisada por Espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão em energia (EDX) no Instituto de Química da USP, em colaboração com o Dr. Henrique Toma. Foram realizadas medidas em um equipamento Shimadzu EDX 720 de energia dispersiva, com alvo de Rh, tensão de aceleração variando entre 20 e 50kV, detector de Si (Li) e janela de Be. As amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopada com Gd 5% (SAMP80 e SAMP50Gd) foram analisadas por Espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão em energia, difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e espectroscopia CAP.

As medidas de espectroscopia CAP foram realizadas no Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN usando 2 espectrômetros, um deles com 4 detectores de  $\text{BaF}_2$  dispostos numa geometria planar com ângulos de  $90^\circ$  e  $180^\circ$  e outro com 6 detectores de  $\text{BaF}_2$  arranjados de modo que cada um deles ocupe a face de um cubo. Cada espectrômetro possui uma eletrônica associada com um sistema de coincidência slow-fast. O tempo de resolução do sistema de detecção era da ordem de 0,7 ns. A cascata gama conhecida de 172-245 keV, preenchida a partir da captura de elétrons de  $^{111}\text{In}$  com um nível intermediário com spin  $I = 5/2 +$  a 245 keV ( $T_{1/2} = 84,5 \text{ ns}$ ) em  $^{111}\text{Cd}$  foi utilizada para investigar as interações hiperfinas.



**FIGURA 6:** Espectrômetro CAP com 4 detectores de  $\text{BaF}_2$ . Medida feita a 77K com a amostra selada em quartzo imersa em uma garrafa com nitrogênio líquido. Fonte: própria autora.

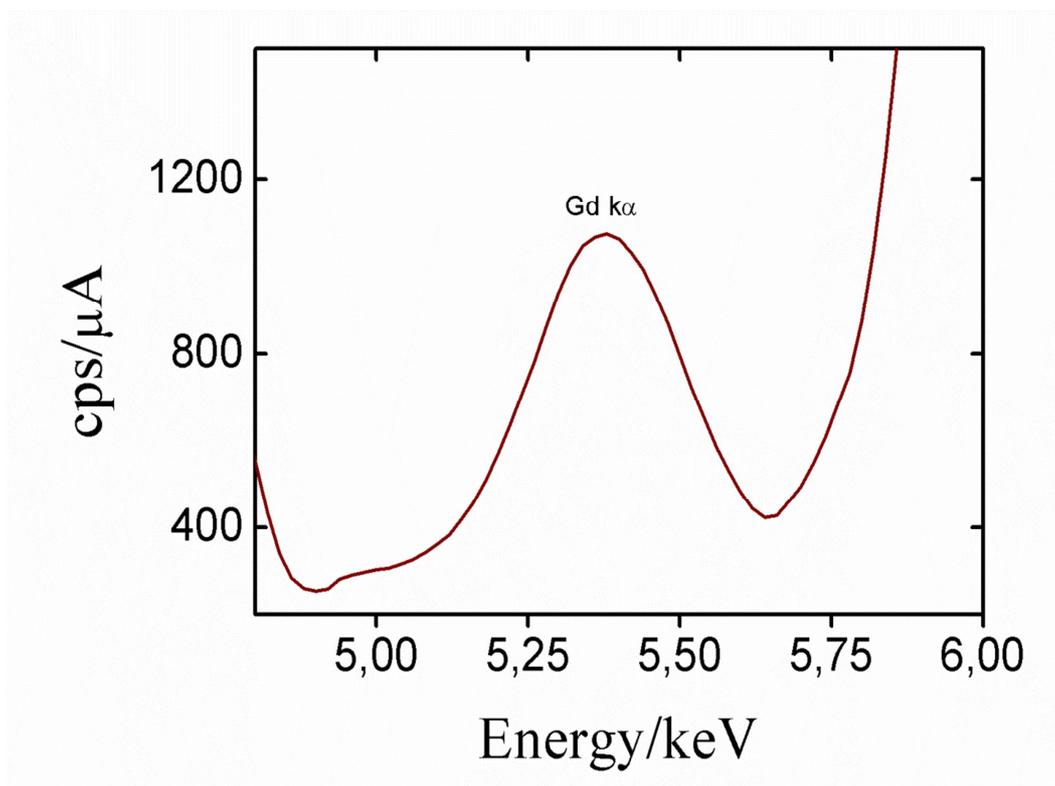


**FIGURA 7: Espectrômetro CAP com 6 detectores de BaF<sub>2</sub> com forno acoplado para medidas a altas temperaturas. Fonte: própria autora.**

## **5. Resultados e discussão**

### **5.1. Espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão em energia (EDX)**

Para a amostra de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopadas com 5% de Gd (SAMP80) foi feita a caracterização por EDX individualmente para análises quantitativas e qualitativas da composição química da amostra para dar continuidade ao procedimento de síntese para fosse repetido corretamente com as quantidades corretas.



**FIGURA 8:** Espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão em energia (EDX). Análise quantitativa e qualitativa da composição química da amostra SAMP80, que mostra a presença de Gd e Fe.

Pela análise de EDX foi observado que a amostra SAMP80 de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizada pelo método da co-precipitação (base  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) possui 4,398% de Gd, 95,501% de Fe e 0,101% de Cr (impureza de Cr em baixíssima concentração devido aos sais de Fe utilizados na síntese). Neste caso, a análise mostra que há presença de Gd e Fe nas quantidades esperadas e que a amostra foi sintetizada com sucesso, podendo ser repetido o procedimento para as medidas de CAP com a introdução da sonda radioativa durante a síntese.

## 5.2 Difração de Raios X (DRX)

Na análise por difração de raios X das nanopartículas magnéticas, foi feito o método do pó à temperatura ambiente, mediante o emprego de difratômetro de raios X

em um equipamento da marca PANanalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator. As amostras em pó foram trituradas e colocadas em suporte de silício.

Segundo Caglioti *et al*(1958) e Lima (2010), o ajuste é feito pela função Caglioti que ajusta os picos de difração ( $\beta$ ), como mostra a equação abaixo.

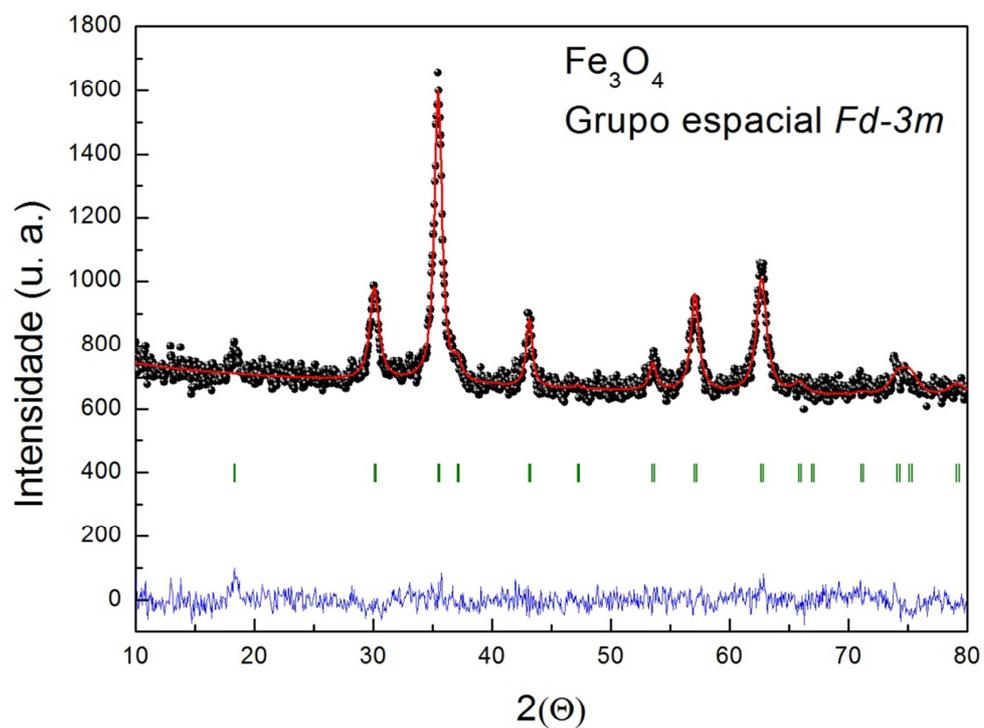
$$\beta^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

Sendo que U, V e W são os parâmetros de refinamento.

A identificação de fases correspondentes foi feita por comparação com ICDD-PDF (International Center of Diffraction Data- powder diffraction file) pelo endereço [www.icdd.com](http://www.icdd.com) e então os dados obtidos experimentalmente foram analisados pelo método de Rietveld e foram feitos ajustes com o programa Rietica<sup>®</sup>. As linhas vermelhas representam o resultado calculado utilizando o método de Rietveld e a linha azul representa a diferença entre os dados experimentais e calculados em função do ângulo  $2\theta$ . Os resultados são apresentados na tabela abaixo e abaixo dela estão as figuras com os espectros de raios X.

| Composto   | Parâmetro de rede (Å)<br>(literatura) | Parâmetro de rede (Å)<br>(experimental) | Volume de rede (Å <sup>3</sup> )<br>(literatura) | Volume de rede (Å <sup>3</sup> )<br>(experimental) | Grupo espacial |
|--|---------------------------------------|---|--|--|----------------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (co-precipitação)         | a=8,3963                              | a=8.3675                                | 592.07   | 585.86   | Fd3m           |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(decomposição térmica) | a=8,3963                              | a=8.3471                                | 592.07   | 581.59   | Fd3m           |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (5% Gd)                   | -                                     | a=8.3829                                | -  | 589.10   | Fd3m           |

**TABELA 1. Comparação dos dados experimentais com a literatura (Henn and Milisenda, 2004) de difração de raios X.**



**FIGURA 9:** Difração de raios X de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pela co-precipitação medidas à temperatura ambiente, as linhas vermelhas representam o resultado calculado utilizando o método de Rietveld, a linha azul representa a diferença entre os dados experimentais e calculados e os traços verdes representam os dados teóricos.

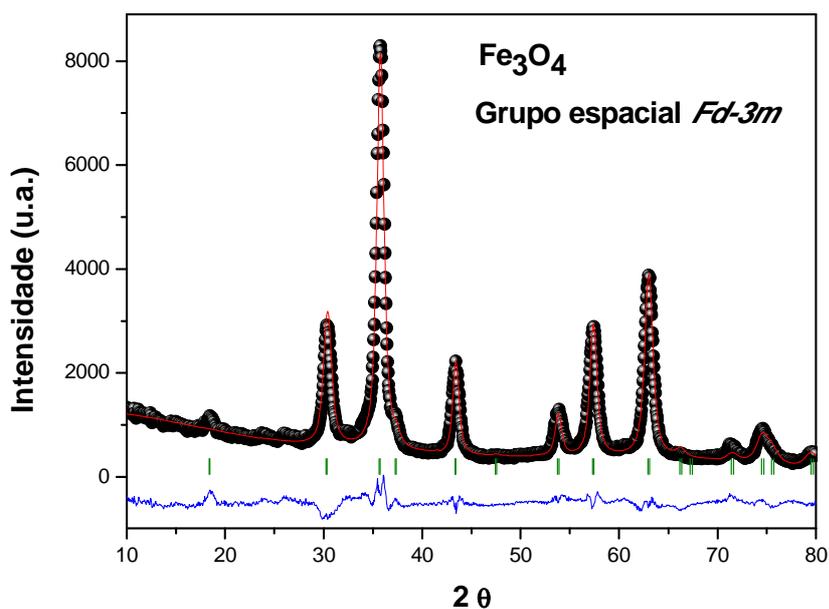


FIGURA 10: Difração de raios X de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas por decomposição térmica medidas à temperatura ambiente, as linhas vermelhas representam o resultado calculado utilizando o método de Rietveld e da linha azul representam a diferença entre os dados experimentais e calculados.

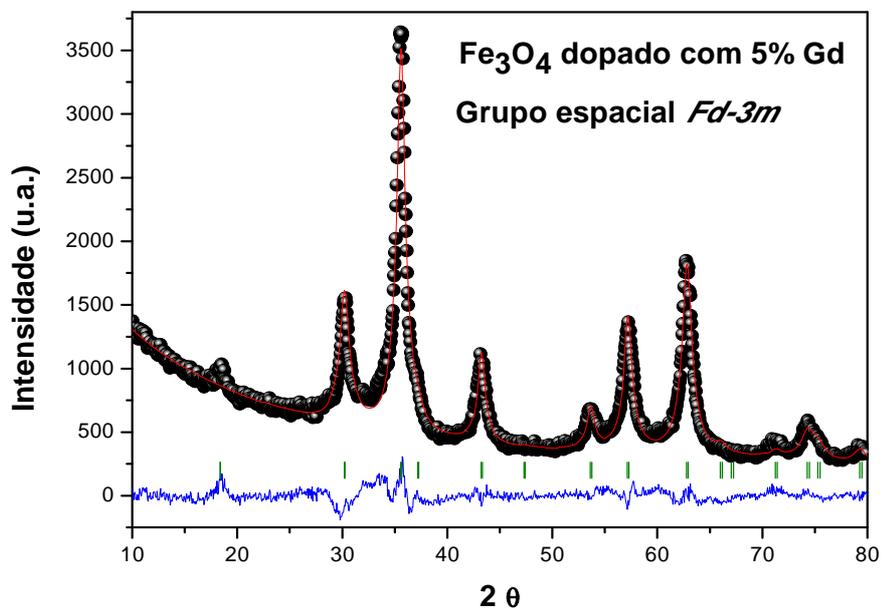


FIGURA 11: Difração de raios X de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com 5% de Gd medidas à temperatura ambiente, as linhas vermelhas representam o resultado calculado utilizando o método de Rietveld, a linha azul representam a diferença entre os dados experimentais e calculados e os traços verdes representam os dados teóricos.

Os difratogramas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizados por co-precipitação e pela decomposição térmica apresentaram picos bem definidos em 111, 220, 311, 400, 422, 511, 440 e 553, que correspondem à estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial  $\text{Fd}3\text{m}$  e não apresentam impureza, comprovando que as amostras foram bem sintetizadas. Os dados obtidos da análise por difração de raios X da amostra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizada pelo método da co-precipitação dopada com 5% de Gd são próximos dos dados teóricos. Analisando o pico de maior intensidade no espectro de raios X (linha 311) verifica-se que para a amostra pura sintetizada por decomposição térmica este pico está na posição  $2\theta = 35,72^\circ$ , enquanto que para a amostra dopada com Gd, este pico está na posição  $2\theta = 35,60^\circ$ . Este deslocamento é devido ao tamanho do íon Gd ser maior que o íon Fe e é uma forte indicação de que o Gd está substitucional no sítio do Fe.

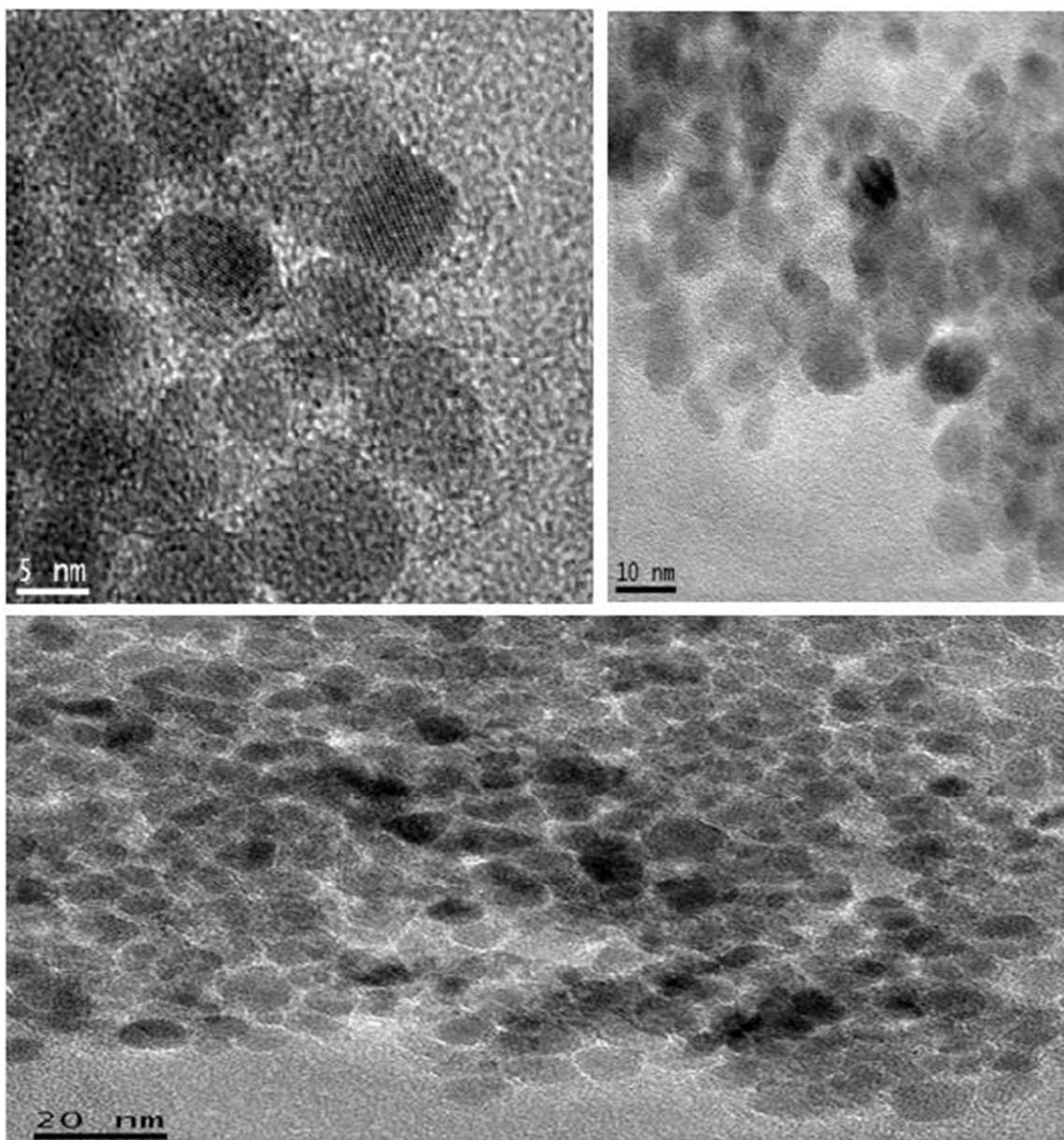
### **5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As medidas de Microscopia de Transmissão foram feitas no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM/IPEN) em um microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL, modelo JEM- 2100 acoplado a um equipamento de Espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão em energia Thermo- Noran System SIX.

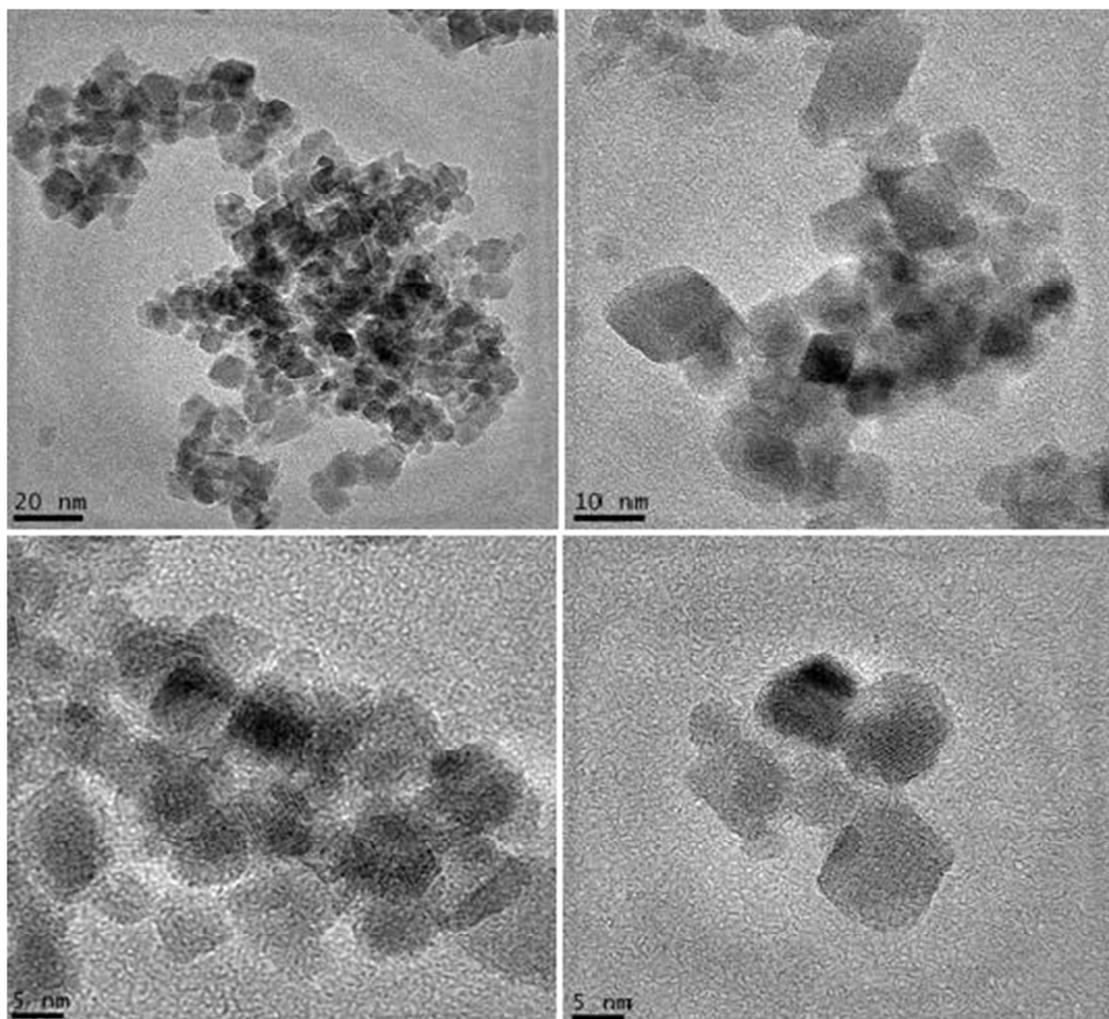


**FIGURA 12:** Foto do equipamento de Microscopia de Transmissão acoplado ao equipamento de Espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão em energia do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais do IPEN. Fonte: própria autora.

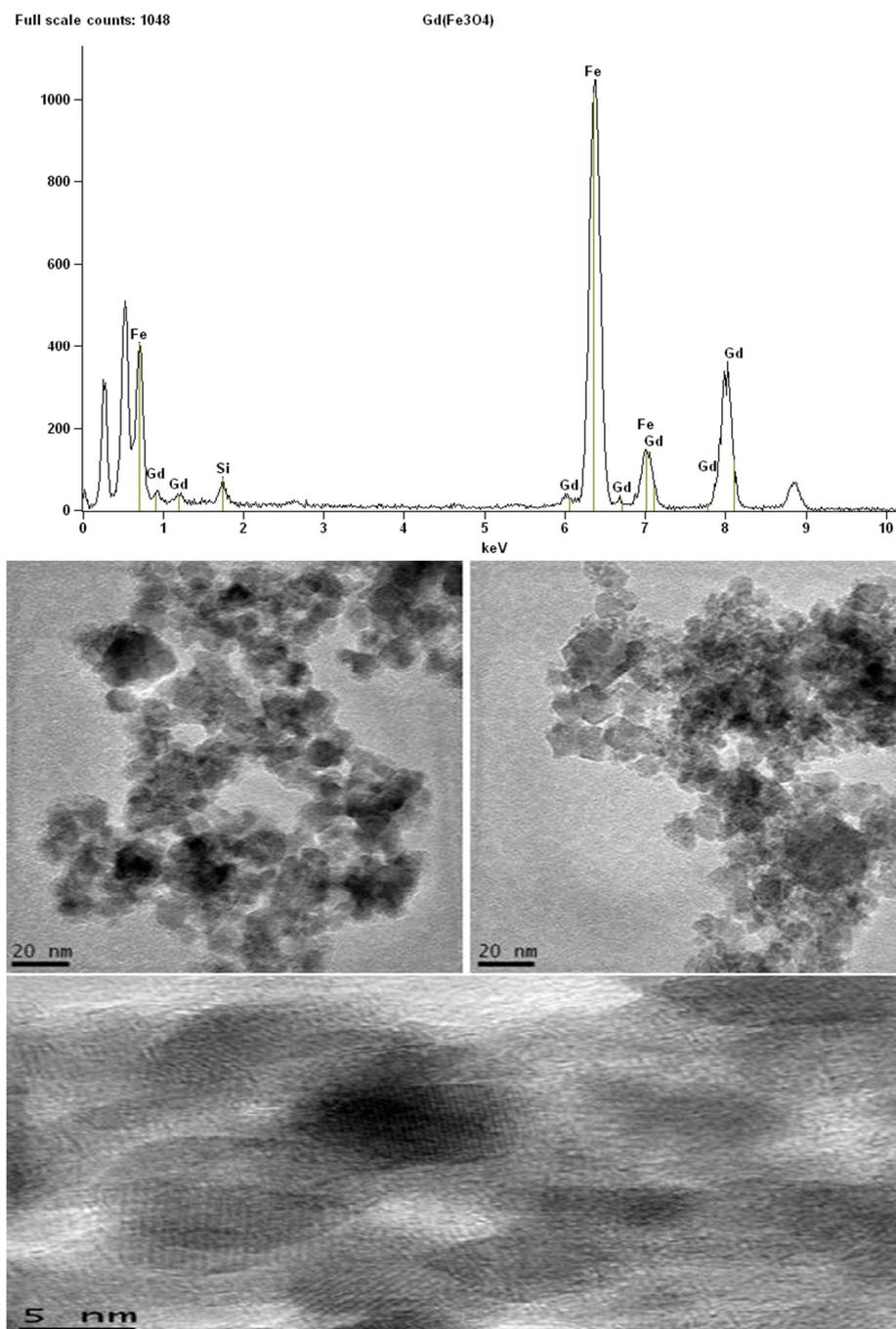
As imagens obtidas do MET nas figuras abaixo mostram o tamanho e a morfologia das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método da co-precipitação (SAMP25), e as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas com 5% de Gd sintetizadas pelo método da co-precipitação (SAMP80). A primeira figura das nanopartículas dopadas com gadolínio não vem com EDX pois este já foi apresentado anteriormente, somente a amostra SAMP50Gd vem com o espectro de EDX para mostrar a composição e a presença de Gd na amostra. A única diferença durante a síntese entre SAMP80 e SAMP50Gd foi a base NaOH ao invés de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , o que influenciou no tamanho das amostras como mostram as figuras abaixo.



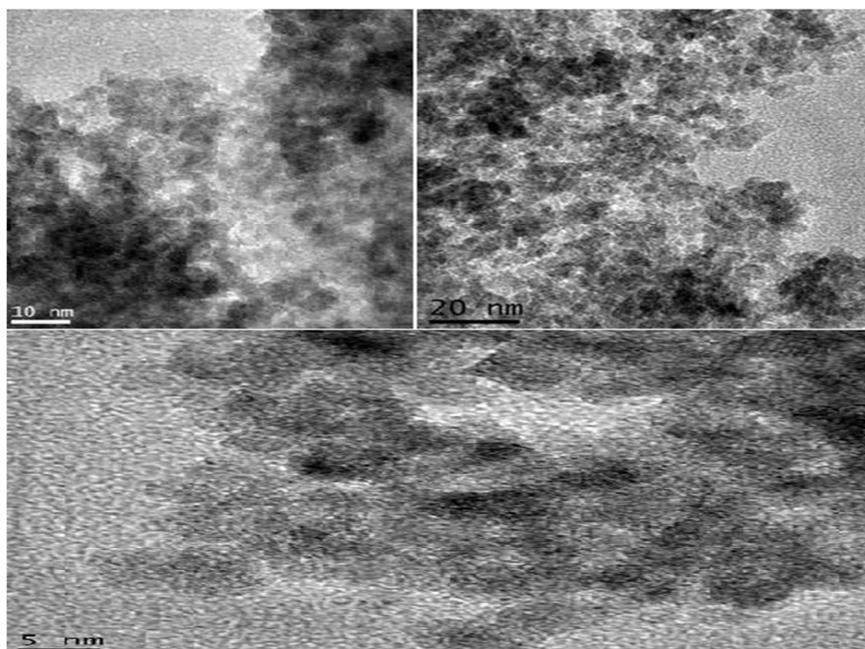
**FIGURA 13:** Imagem obtida da análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP25 de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas pelo método da co-precipitação. O tamanho médio do grão é de 10 nm.



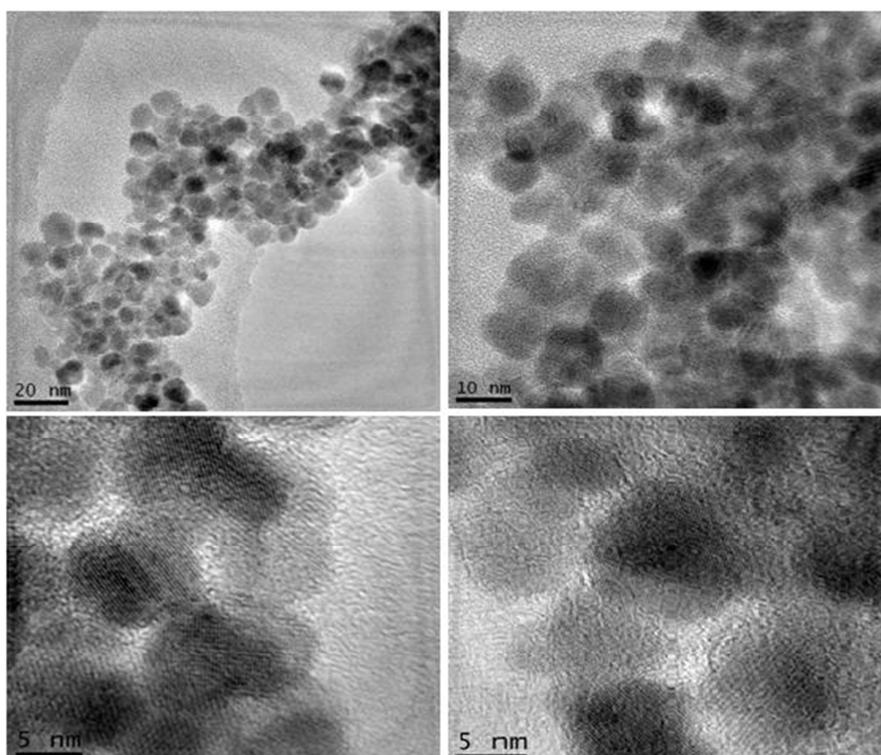
**FIGURA 14:** Imagem obtida da análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP80 de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas com 5% de Gd sintetizadas pelo método da co-precipitação utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  como base. O tamanho médio do grão é de 12 nm.



**FIGURA 15:** Espectro EDX mostrando presença de Gd e imagem obtida da análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP50Gd de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas com 5% de Gd sintetizadas pelo método da co-precipitação (base NaOH). O tamanho de grão médio é de 7 nm.

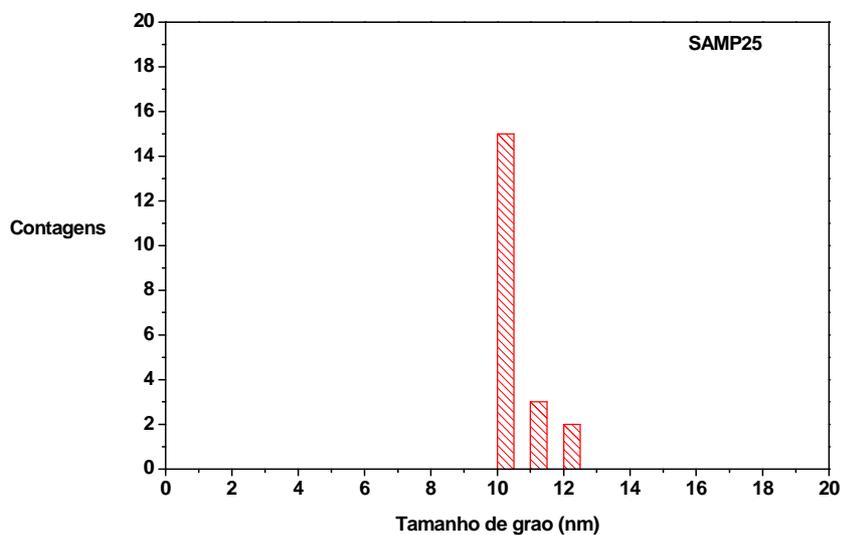


**FIGURA 16:** Imagem obtida da análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP500 de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O tamanho médio de grão é de 5 nm.

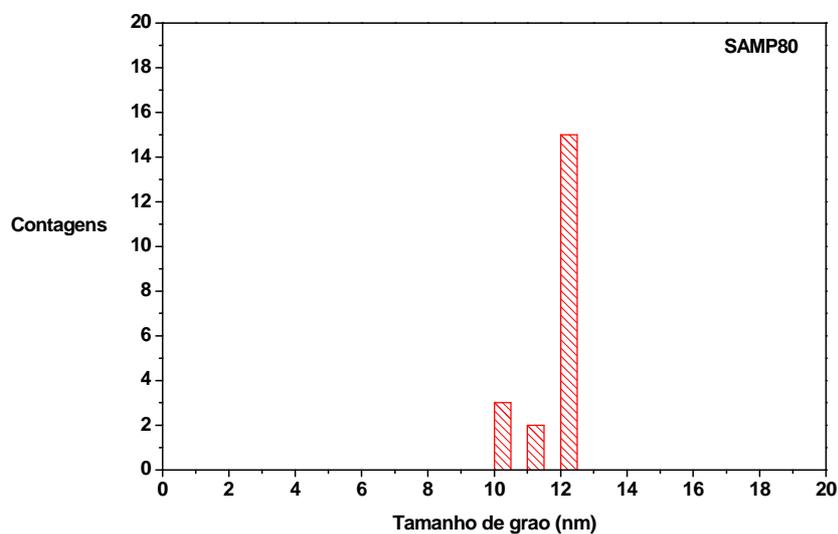


**FIGURA 17:** Imagem obtida da análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP29 de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método da decomposição térmica. O tamanho médio do grão é de 10 nm.

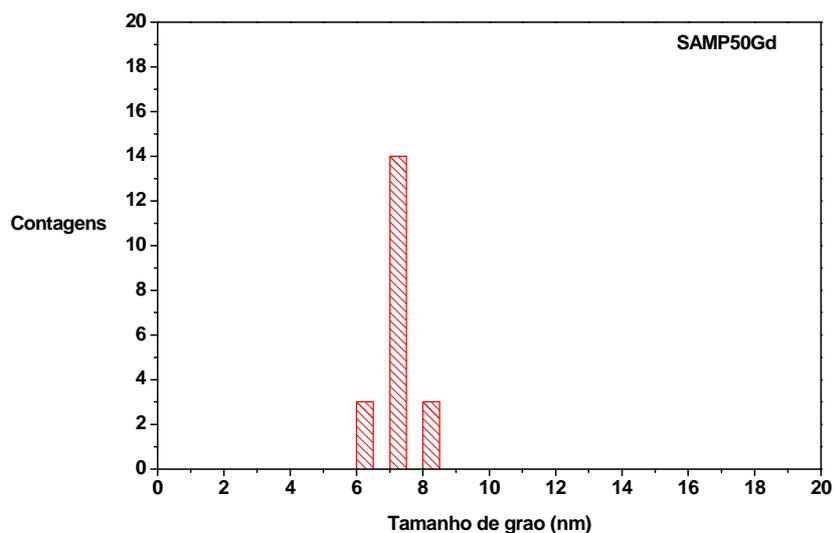
Logo abaixo são apresentados os histogramas obtidos das figuras de MET com o tamanho médio das nanopartículas.



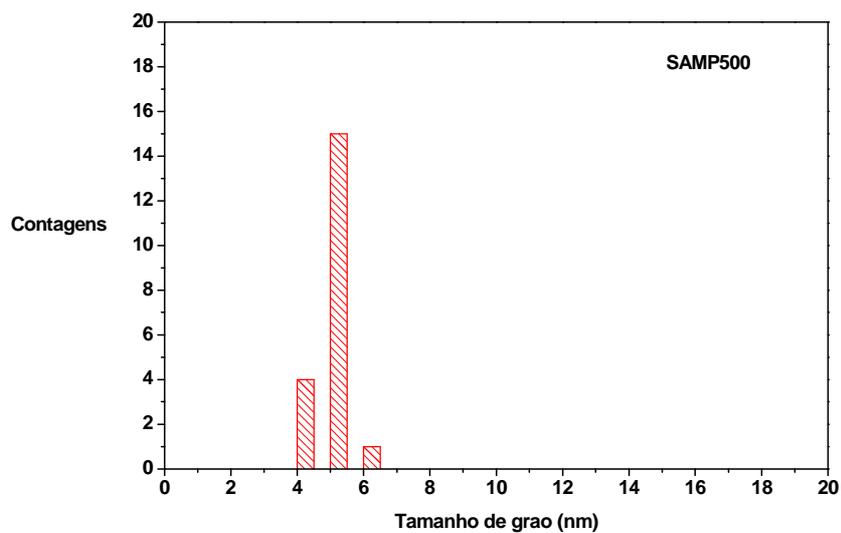
**FIGURA 18:** Histograma obtido da figura por análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP25 de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método da co-precipitação. O tamanho médio do grão é de 10 nm.



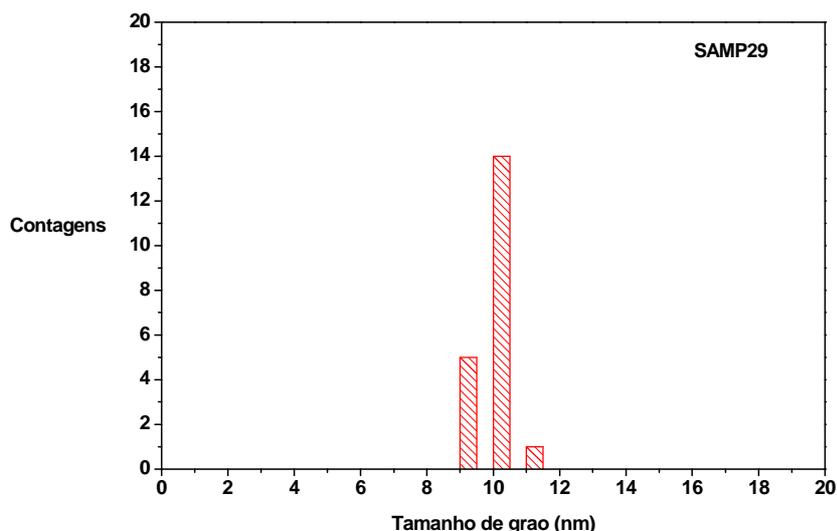
**FIGURA 19:** Histograma obtido da figura por análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP80 de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método da co-precipitação dopadas com 5% de Gd. O tamanho médio do grão é de 12 nm.



**FIGURA 20:** Histograma obtido da figura por análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP50Gd de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método da co-precipitação dopadas com 5% de Gd (base NaOH). O tamanho médio do grão é de 7 nm.



**FIGURA 21:** Histograma obtido da figura por análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP500 de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método da co-precipitação dopadas com 5% de Gd. O tamanho médio do grão é de 5 nm.



**FIGURA 22:** Histograma obtido da figura por análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra SAMP29 de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo da decomposição térmica. O tamanho médio do grão é de 10 nm.

Pelos resultados é possível observar que o tamanho de grão das amostras é bem pequeno, em média de 10 nm para a amostras SAMP25 de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O tamanho médio é de 12 nm para SAMP80 de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopada com 5% de Gd sintetizadas pelo método da co-precipitação (base  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e de 7 nm para a amostra SAMP50Gd de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopada com 5% de Gd sintetizada pelo método da co-precipitação (base NaOH). A amostra SAMP500 de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizada pelo método da co-precipitação (base NaOH) possui o tamanho médio de 5 nm. Foi observado que as amostras sintetizadas pelo método da decomposição térmica (SAMP29) apresentaram o tamanho de grão médio de 10 nm. A monodispersão menor é observada nas amostras sintetizadas pelo método da co-precipitação (base NaOH), onde são observadas nanopartículas de tamanhos variados.

As amostras sintetizadas pelo método da co-precipitação utilizando como base  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentam maior monodispersão que as amostras sintetizadas pelo mesmo método utilizando como base NaOH. De todas as amostras, a melhor dispersão foi observada nas amostras de nanopartículas sintetizadas pelo método da decomposição térmica (SAMP29), onde o tamanho de grão não varia muito. As amostras sintetizadas pelo método da co-precipitação com base NaOH apresentaram tamanho menor que as amostras sintetizadas pelo mesmo método com base  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

#### 5.4. Espectroscopia de Correlação Angular gama-gama perturbada (CAP)

Os espectros foram obtidos através dos dados das medidas de CAP das amostras plotados pelo programa TDPAC e ajustados no programa PACFIT. O ajuste para as amostras foi realizado utilizando um modelo dado pela equação abaixo, considerando a fração de três sítios.

$$R(t) = A_{22} G_{22}(t) = A_{22} \sum_i f_i G_{22}^i(t)$$

Para definir o parâmetro  $\delta$ , distribuição de frequências foi utilizada a seguinte equação:

$$G_{22}(t) = S_{20} + \sum_{n=1}^3 S_{2n} \cos(\omega_n t) \exp\left(-\frac{\omega_n^2 \tau_R^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{\omega_n^2 \delta^2 t^2}{2}\right)$$

O procedimento de análise por CAP das amostras foi feito de duas maneiras: as amostras sintetizadas sem a inserção da sonda radioativa durante a síntese foram feitas em pastilhas para que a sonda radioativa  $^{111}\text{In}$  foi adicionada em gotas. Após esta etapa as pastilhas foram seladas em vidro de quartzo a vácuo e foi feito tratamento térmico em forno. As amostras que já continham a sonda radioativa no processo de síntese foram mantidas em pó e foi feito tratamento térmico durante a própria medida feita em forno. O processo de selar a vácuo é para evitar a exposição ao ar e conseqüente oxidação das amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita).



**FIGURA 23: Processo de selagem à vácuo em vidro de quartzo das amostras. Fonte: própria autora.**

Foram obtidos espectros de CAP de duas amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (SAMP450 e SAMP950) preparadas com sondas de  $^{111}\text{In}$  nas amostras em forma de pastilha e foram feitas duas diferentes temperaturas de tratamento térmico de  $450^\circ\text{C}$  e  $950^\circ\text{C}$ , respectivamente. As medidas de CAP foram feitas à temperatura ambiente,. Uma inspeção visual do espectro de CAP mostra que existe uma diferença acentuada que pode ser facilmente observada na figura abaixo. Foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu_M \sim 27 \text{ MHz}$  para ambas as amostras SAMP 450 e SAMP 950, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Inglet, 1991). A abundância desta fração local era de cerca de 15% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*). A segunda fração com abundância de cerca de 67 % foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q \sim 210 \text{ MHz}$ , com uma larga distribuição. Esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino

na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos. A terceira fração com abundância em torno de 18% apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu_Q \sim 207$  MHz e  $\nu_M \sim 22$  MHz para SAMP950 e  $\nu_Q \sim 32$  MHz e  $\nu_M \sim 27$  MHz para SAMP450. Ambas as frequências quadrupolares também mostraram alta assimetria. Esta fração foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em partículas com estrutura  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fortemente distorcida, que é, provavelmente, um resultado do método de preparação por co-precipitação.

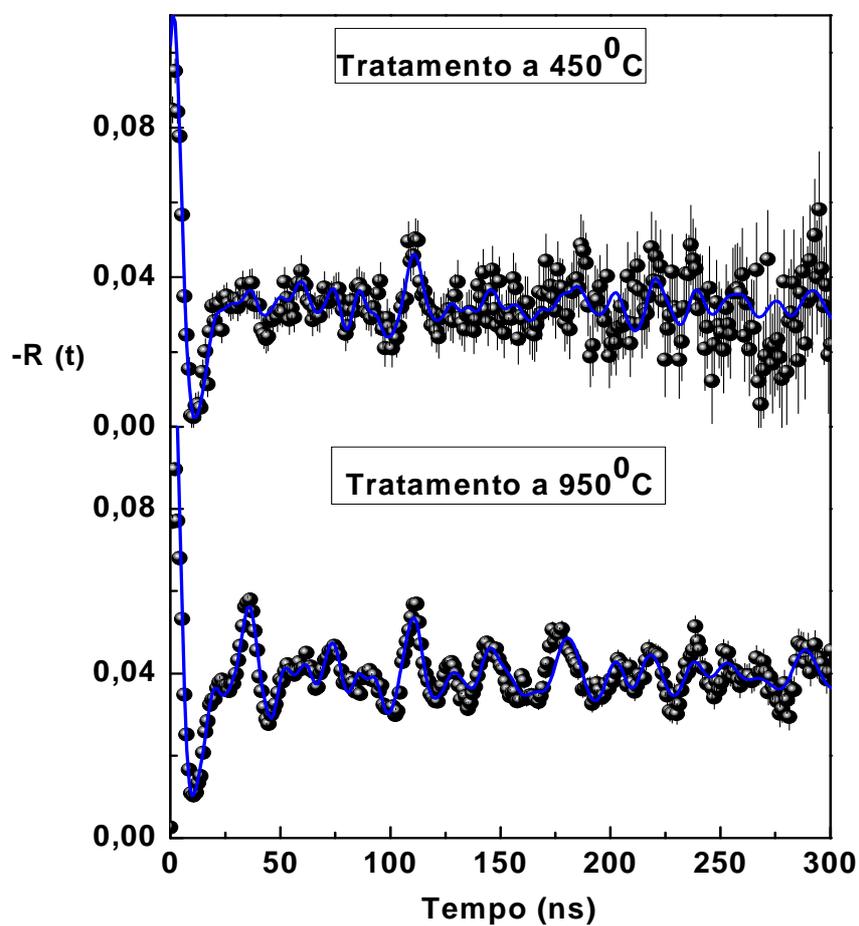


Figura 24: Espectros de PAC das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em pastilhas com tratamento térmico feito a 450 graus Celsius e 950 graus Celsius. As duas medidas CAP foram feitas à temperatura de 295K.

O objetivo das medidas de espectroscopia CAP foi observar o método ideal de introduzir a sonda radioativa nas pastilhas de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método de co-precipitação utilizando como base  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A análise dos espectros de PAC obtidos com  $^{111}\text{In}$  em ambas as amostras chamadas de SAMP450 e SAMP950 mostram que o  $^{111}\text{In}$  substitui o sítio de Fe na estrutura cúbica de espinélio em diferentes regiões das nanopartículas (*core*, que é a região mais interna e *shell*, que é a região externa das NPs) e também é capaz de distinguir a qualidade da estrutura cristalinada região do core nas partículas. A amplitude dos picos no espectro de CAP são maiores quando são obtidos da amostra SAMP950 (tratamento térmico a  $950^\circ\text{C}$ ). Esta observação mostra que a temperatura de 950 graus Celsius com a amostra selada à vácuo em forno é provavelmente melhor para a difusão da sonda radioativa e substituição de Fe nas pastilhas de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para as medidas de espectroscopia CAP.

No tratamento térmico a  $950^\circ\text{C}$  a difusão da sonda radioativa é maior do que o tratamento térmico a  $450^\circ\text{C}$  durante a introdução do  $^{111}\text{In}$  na pastilha selada à vácuo. As frequências quadrupolares foram atribuídas à sonda  $^{111}\text{Cd}$  substituído no sítio de Fe. A análise destes dois espectros de CAP mostra que, no tratamento térmico a  $950^\circ\text{C}$  é maior do que o tratamento térmico a  $450^\circ\text{C}$  durante a introdução para o  $^{111}\text{Cd}$  na amostra em forma de pastilha. As frequências quadrupolares mostraram que havia a substituição da sonda  $^{111}\text{In}$  no sítio do Fe. Isto ocorre pois são formadas vacâncias quando há aumento da temperatura, permitindo que a sonda se incorpore mais à rede cristalina do material.

Após a síntese de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pelo método da co-precipitação utilizando como base  $\text{NH}_4\text{OH}$ , foram adicionadas gotas da solução contendo a sonda radioativa  $^{111}\text{In}$  em uma pastilha feita com as nanopartículas da amostra SAMP900, após esta etapa a pastilha foi selada à vácuo em vidro de quartzo (para evitar oxidação) e em seguida foi realizado um tratamento térmico à  $900^\circ\text{C}$  por 12 horas em forno para realizar uma medida de CAP a temperaturas variadas para observação do efeito da temperatura durante a medida no magnetismo da amostra.

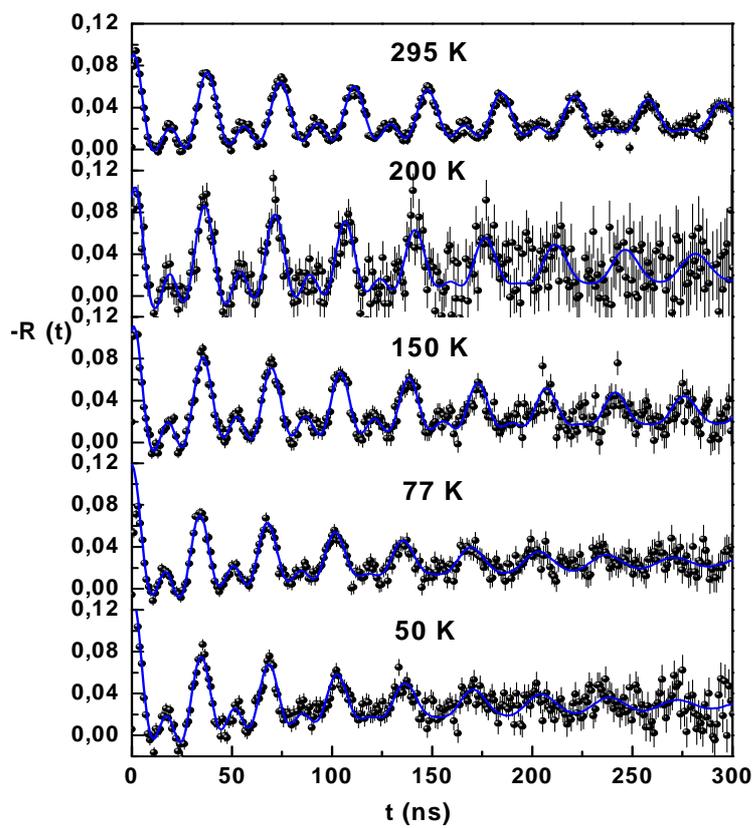
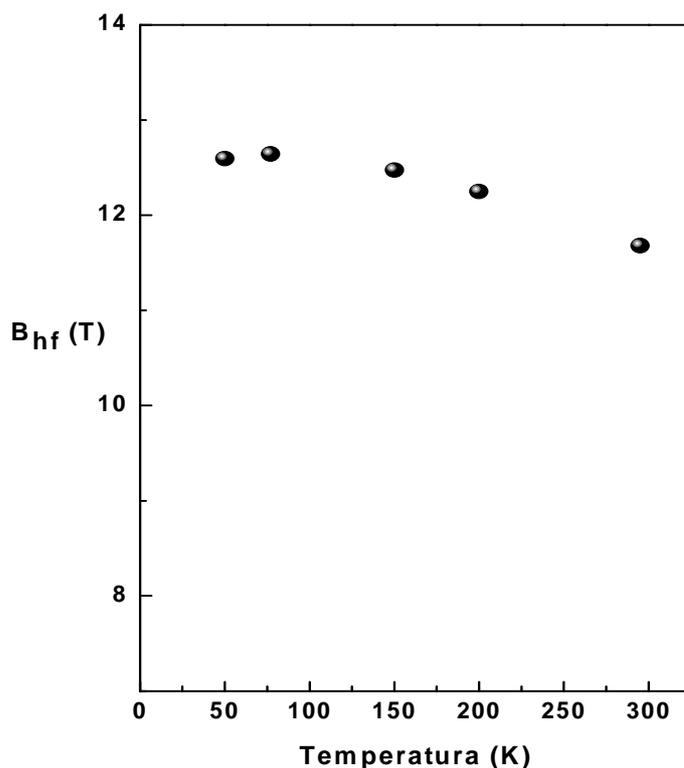


FIGURA 25: Espectros de PAC da amostra em pastilha de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  SAMP900 obtidos de medidas feitas em diferentes temperaturas: 50K, 77K, 150K, 200K e 295K.



**FIGURA 26:** Variação da temperatura (K) com o campo hiperfino magnético  $B_{hf}$  (T) após a obtenção do espectro PAC da amostra de  $Fe_3O_4$  SAMP900 medida a diferentes temperaturas.

Foi observado o comportamento do campo magnético em função da temperatura e nota-se que o campo magnético decresce quando é aumentada a temperatura durante a medida da amostra SAMP900, o que é esperado pois o campo hiperfino magnético diminui com o aumento de temperatura. Esta medida foi feita como teste para verificação da variação da amplitude em cada temperatura. Quando são observadas amplitudes menores é quando a temperatura diminui e devido a interação dinâmica e aproximação da temperatura de bloqueio.

### **SAMP25**

Uma amostra de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  (SAMP25) foi sintetizada pelo método de co-precipitação usando como base hidróxido de amônio e a sonda radioativa de  $^{111}In$  foi adicionada no início da síntese na quantidade suficiente para obter a atividade (medida com contador Geiger). Foi feita uma medida de CAP do pó de nanopartículas à

temperatura ambiente sem tratamento térmico e após esta medida foram feitos tratamentos térmicos nas temperaturas de 400, 600, 800 e 900 graus Celsius da amostra em pó e após cada tratamento térmico foram feitas medidas de CAP para observar a diferença entre os espectros e observar a mudança de comportamento e parâmetros hiperfinos resultantes das medidas com e sem tratamento térmico da amostra, como mostra a figura seguinte.

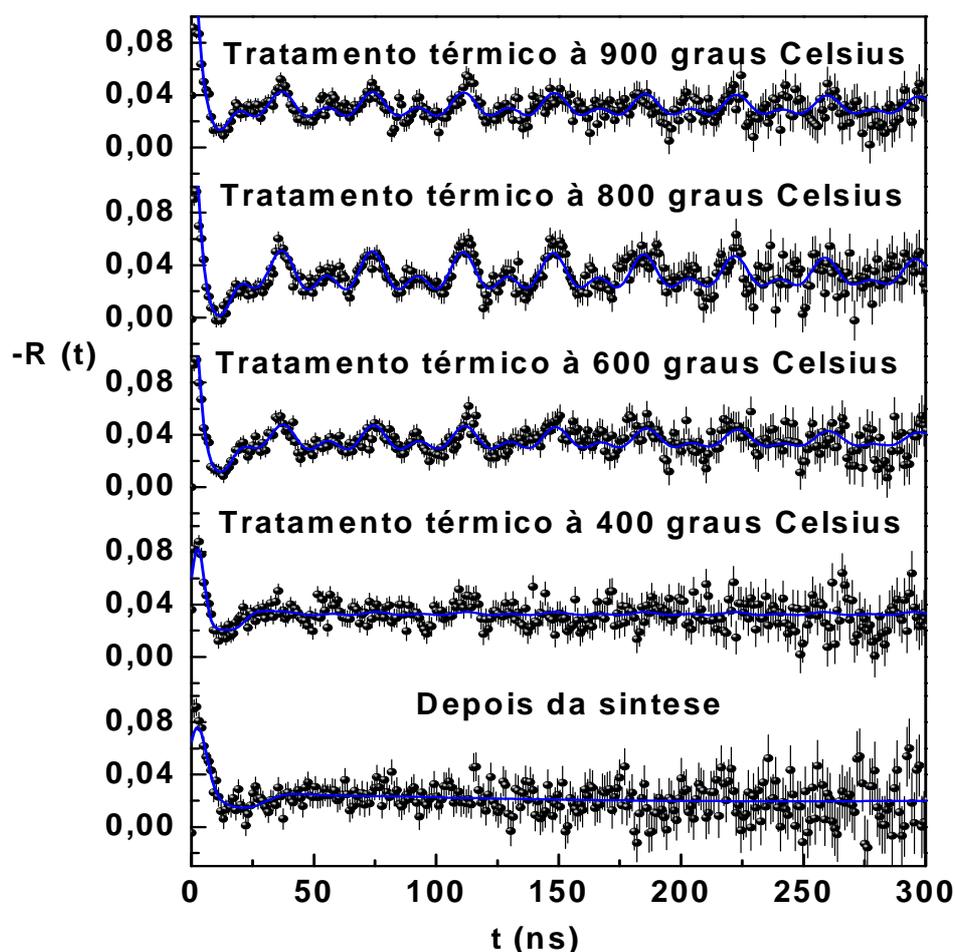


FIGURA 27: Espectros de CAP à temperatura de 295K da amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  SAMP25 obtidos de medidas feitas com e sem tratamento térmico.

| Fração (%) | NyQ (MHz)  | Nym (MHz)    | Eta | Delta       | Sítio | Temperatura da medida(K) | Temperatura de trat. térmico (K) |
|------------|------------|--------------|-----|-------------|-------|--------------------------|----------------------------------|
| 1,5%       | 0          | 29,52 (0,72) | 0   | 0           | 1     | 295                      | Sem tratamento térmico           |
| 98,5%      | 136,43(15) | 0            | 0   | 0,62 (0,06) | 2     | 295                      | Sem tratamento térmico           |
| 5,8 (0,01) | 94,2       | 27,36 (0,28) | 0   | 0,018       | 1     | 295                      | 673,15                           |
| 94,2       | 213,09(16) | 0            | 0   | 0,47 (0,04) | 2     | 295                      | 673,15                           |

**TABELA 2: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP a 295 K para a amostra SAMP25 sem tratamento térmico e com tratamento a 673 K**

| Fração (%)  | NyQ (MHz)     | Nym (MHz)    | Eta | Delta       | Sítio | Temperatura medida(K) | Temperatura de trat. térmico (K) |
|-------------|---------------|--------------|-----|-------------|-------|-----------------------|----------------------------------|
| 16,8(0,02)  | 0             | 26,99(0,08)  | 0   | 0,014       | 1     | 295                   | 873                              |
| 83,2(10,60) | 213,24(10,60) | 0            | 0   | 0,36 (0,04) | 2     | 295                   | 873                              |
| 3,3 (0,01)  | 146,72(1,91)  | 19,23(0,33)  | 0   | 0           | 1     | 295                   | 1073                             |
| 20,3 (0,03) | 0             | 27,05 (0,05) | 0   | 0,0095      | 2     | 295                   | 1073                             |
| 76,4        | 214,835 (10)  | 0            | 0   | 0,38 (0,05) | 3     | 295                   | 1073                             |

**TABELA 3: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP para a amostra SAMP25 a 295 K após tratamento térmico a 873 e 1073 K.**

| Sítio      | 1              | 2            | 3             |
|------------|----------------|--------------|---------------|
| Fração (%) | 8,5% (0,03)    | 17,8 (0,02)  | 73,7%         |
| Nym (MHz)  | 15,346 (0,19)  | 27,19 (0,07) | 0             |
| Nyq (MHz)  | 148,038 (1,20) | 0            | 212,567 (17)  |
| Eta        | 0              | 0            | 0             |
| Delta      | 0,0056 (0,01)  | 0,0085       | 0,4626 (0,05) |

**TABELA 4: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP para a amostra SAMP25 a 295 K após tratamento térmico a 1073 K.**

O que explica a diferença entre os espectros analisados é que quando é feito tratamento térmico o tamanho de grão aumenta, conseqüentemente são geradas vacâncias e há reorganização dos átomos na rede cristalina. Assim, a sonda radioativa é mais incorporada à rede cristalina e causa perturbação com maior intensidade do que quando elas estão menores.

Para a medida feita a 295 K do pó após a síntese sem tratamento térmico foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu M \sim 29$  MHz para a amostra SAMP25, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $Fe_3O_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $Fe_3O_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 1,5% e corresponde a núcleos de  $^{111}In$  em sítios de Fe em  $Fe_3O_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*). A segunda fração com abundância de cerca de 98,5% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu Q \sim 136$  MHz, com uma larga distribuição semelhante à medida à 295 K. Esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}In$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). Estes resultados são explicados devido ao tamanho muito pequeno da nanopartícula, a sonda  $^{111}In$  substituiu sítios de Fe e se encontra na região mais externa das nanopartículas.

Para a medida feita a 295 K da amostra SAMP25 com tratamento térmico a 400°C foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma

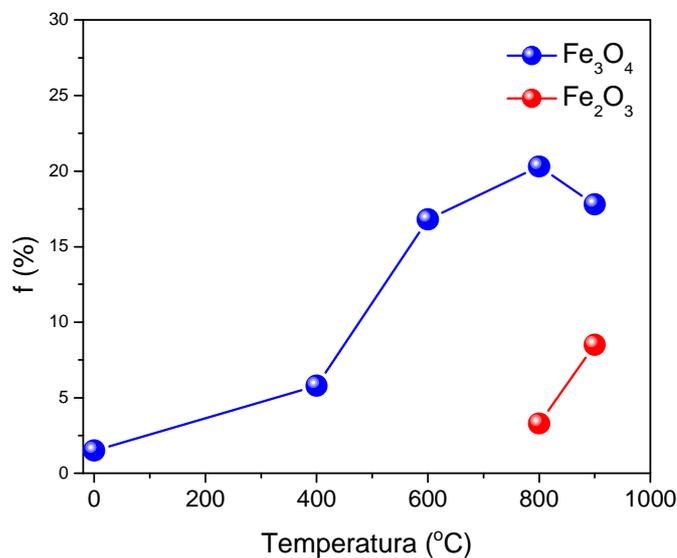
frequência pura magnética  $\nu M \sim 27$  MHz, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada na literatura encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 5,8% que corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*). A segunda fração com abundância de cerca de 94,2% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu Q \sim 213$  MHz, com uma larga distribuição. Esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  nos sítios de Fe na região não cristalina exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). Foi observado que, com o aumento de temperatura, o  $^{111}\text{In}$  foi capaz de substituir mais sítios de Fe na região do *core*.

Para a medida feita a 295 K com a amostra SAMP25 depois do tratamento térmico a 600°C foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu M \sim 27$  MHz, atribuída à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local foi de cerca de 17% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*). A segunda fração com abundância de cerca de 83% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu Q \sim 213$  MHz, com uma larga distribuição. Esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). À medida que a temperatura de tratamento térmico é elevada, a sonda radioativa é capaz de substituir sítios de Fe na região mais interna da nanopartícula, pois são geradas vacâncias com o aumento do tamanho de grão e reorganização dos átomos na estrutura cristalina.

Para a medida feita a 295 K com tratamento térmico prévio a 800°C foi observada uma fração com abundância em torno de 3,3% que apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu Q \sim 146$  MHz e  $\nu M \sim 19$  MHz. As frequências quadrupolares também mostraram alta assimetria e esta fração foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em partículas com estrutura  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de acordo com a literatura (Asai, 1989), o que mostra que a amostra se oxidou um pouco, mesmo selada à vácuo, o que pode ser atribuída à temperatura de tratamento térmico. Na segunda fração foi observada interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu M \sim 27$  MHz, o

que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 20% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*). A terceira fração com abundância de cerca de 76% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q \sim 214$  MHz, com uma larga distribuição e foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*).

Para a medida feita a 295 K com tratamento térmico prévio a  $900^\circ\text{C}$  foi observada uma fração com abundância em torno de 8,5% que apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu_Q \sim 148$  MHz e  $\nu_M \sim 15$  MHz. As frequências quadrupolares também mostraram alta assimetria e esta fração foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em partículas com estrutura  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de acordo com a literatura (Asai, 1989), o que mostra que a amostra ainda mais, mesmo selada à vácuo, o que pode ser atribuída à temperatura de tratamento térmico. Na segunda fração foi observada interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu_M \sim 27$  MHz, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 18% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*). A terceira fração com abundância de cerca de 73% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q \sim 212$  MHz, com uma larga distribuição e foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). A figura 28 mostra o comportamento da fração dos sítios do  $^{111}\text{Cd}$  atribuídos a posições substitucionais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nesta amostra medidos após cada tratamento térmico. Nota-se que a fração de sítios correspondentes a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que é resultado do aumento no tamanho das partículas, que aumenta a cristalinidade do seu núcleo. A partir de  $800^\circ\text{C}$ , a amostra sofre oxidação e percebe-se um sítio correspondente ao  $^{111}\text{Cd}$  na posição substitucional do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Esta fração aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico.



**FIGURA 28.** Fração dos sítios de  $^{111}\text{Cd}$  medidos a 295 K para as amostras SAMP25 como função da temperatura de tratamento térmico.

### SAMP29

A seguir são mostradas as medidas de CAP da amostra SAMP29 a temperaturas variadas durante a medida e os dados detalhadamente em tabelas com as frequências e logo abaixo discussões dos resultados obtidos para cada temperatura. Para as medidas de CAP das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (SAMP29), que foram sintetizadas pelo método da decomposição térmica, foram feitas pastilhas e algumas gotas de  $^{111}\text{InCl}_3$  foram adicionadas à pastilha, após esta etapa a amostra foi selada em quartzo à vácuo e então foi feito um tratamento térmico de  $900^\circ\text{C}$  antes de medir no espectrômetro CAP a diferentes temperaturas. Os resultados das medidas são apresentados na figura, nas tabelas e as discussões logo abaixo.

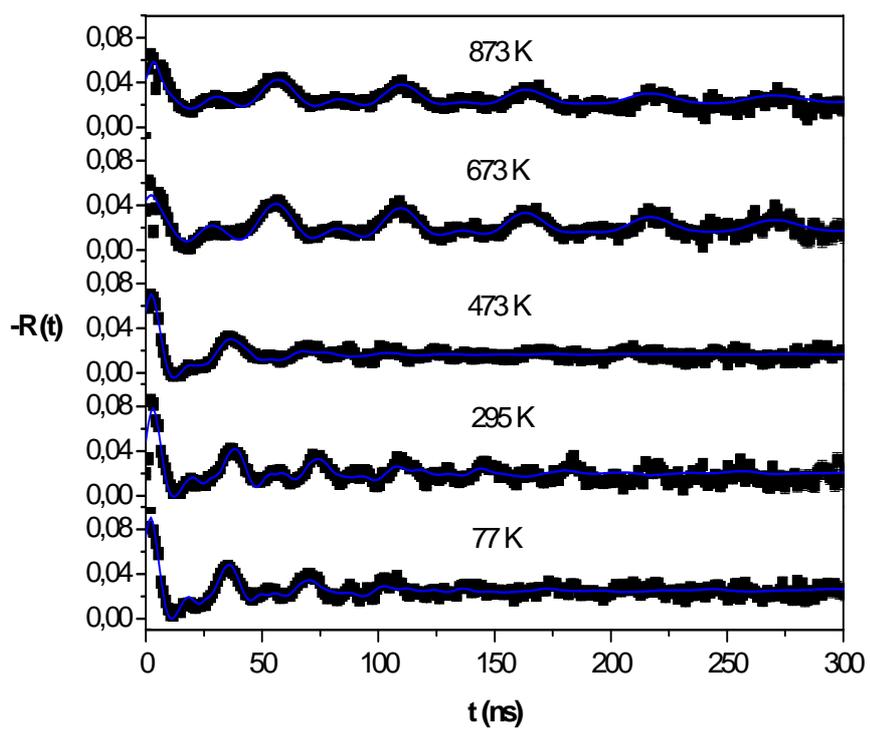
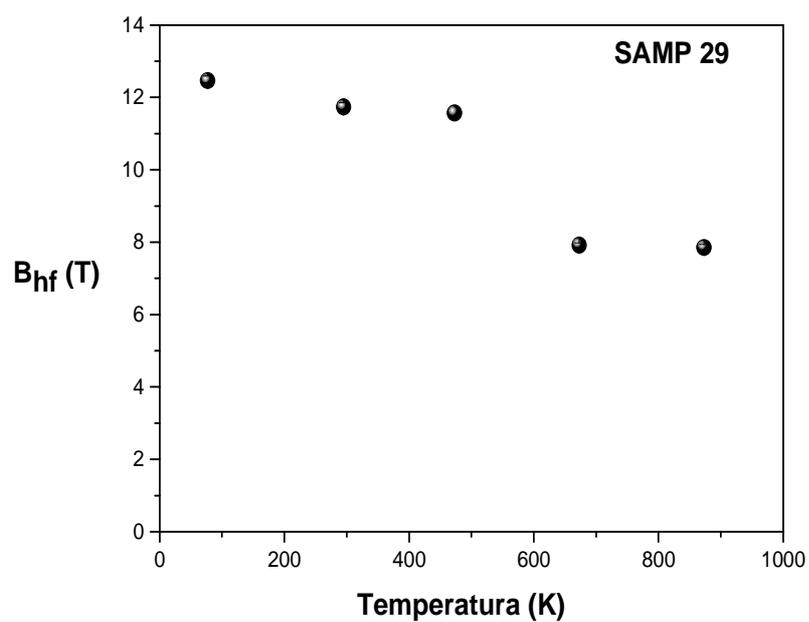


FIGURA 29 : Espectros de CAP da amostra SAMP29 a diferentes temperaturas durante a medida.



**FIGURA 30:** Variação da temperatura (K) com o campo hiperfino magnético  $B_{hf}$  (T) após a obtenção do espectro PAC da amostra de  $Fe_3O_4$  SAMP29 medida a diferentes temperaturas.

| Fração (%)   | NyQ (MHz)     | Nym (MHz)    | Eta        | Delta         | Sítio | Temperatura medida(K) | Temperatura de trat. térmico (K) |
|--------------|---------------|--------------|------------|---------------|-------|-----------------------|----------------------------------|
| 77,9 (0,058) | 195,38 (3,5)  | 0            | 0          | 0,29 (0,02)   | 1     | 77                    | 1173                             |
| 22,1         | 0             | 29,10 (0,07) | 0          | 0,04 (0,003)  | 2     | 77                    | 1173                             |
| 11,9 (0,017) | 0             | 27,39(0,061) | 0          | 0,019(0,002)  | 1     | 295                   | 1173                             |
| 70,4 (0,156) | 185,5 (9,8)   | 0            | 0          | 0,75 (0,04)   | 2     | 295                   | 1173                             |
| 17,7         | 97,9 (2,4)    | 6,51 (0,2)   | 0          | 0,21 (0,03)   | 3     | 295                   | 1173                             |
| 22,9(0,06)   | 0             | 27 (0,48)    | 0          | 0,115(0,008)  | 1     | 473                   | 1173                             |
| 67,3(0,4)    | 181,95 (17,1) | 0            | 0          | 0,52(0,14)    | 2     | 473                   | 1173                             |
| 9,8          | 85,48 (6,8)   | 5,34(0,53)   | 0          | 0,24 (0,08)   | 3     | 473                   | 1173                             |
| 39,8 (0,04)  | 0             | 18,5(0,03)   | 0          | 0,022(0,003)  | 1     | 673                   | 1173                             |
| 60,2         | 107,46(2.3)   | 0            | 0,45(0,03) | 0,17(0,009)   | 2     | 673                   | 1173                             |
| 72,1 (0,05)  | 79,98 (1,9)   | 6,87 (0,2)   | 0          | 0,34 (0,02)   | 1     | 873                   | 1173                             |
| 27,9         | 0             | 18,34(0,04)  | 0          | 0,026(0,0023) | 2     | 873                   | 1173                             |

**TABELA 5: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP para a amostra SAMP 29 a 77K, 295 K, 473 K, 673 K e 873 K.**

Das medidas de CAP variando a temperatura foi obtido o gráfico da figura 33 de variação da temperatura com o campo hiperfino magnético Bhf. O que podemos observar é que há a diminuição do campo com o aumento de temperatura, o que é esperado pois o magnetismo diminui quando a temperatura é elevada.

Para a amostra SAMP29, medida a 77K, a primeira fração observada possui abundância de cerca de 21 % e foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica v Q ~ 195 MHz, com uma larga distribuição. Esta fração foi atribuída às sondas de <sup>111</sup>In no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos, região denominada *shell*. A segunda fração com abundância em torno de 22% e foi observada interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética v M ~ 29 MHz, o que foi atribuído à estrutura cristalina

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Inglot, 1991) e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas, região denominada *core*.

Para a medida feita a 295 K foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu M \sim 27$  MHz para a amostra SAMP29, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 12% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*). A segunda fração com abundância de cerca de 70% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu Q \sim 185$  MHz, com uma larga distribuição e esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). A terceira fração com abundância em torno de 17% apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu Q \sim 97$  MHz e  $\nu M \sim 6$  MHz. As frequências quadrupolares também mostraram alta assimetria e parâmetros  $\eta \sim 0.9$  e esta fração foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em partículas com estrutura  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fortemente distorcida ou de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mas quando foi observado mais posteriormente o aumento de temperatura durante a medida o terceiro sítio não aparece mais, comprovando que esta fase é realmente o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  distorcido., o que mostra que a própria temperatura alta da medida faz com que a sonda radioativa se incorpore mais à fração cristalina mais interna da nanopartícula (*core*) e menos à região de estrutura distorcida e reorganize os átomos na estrutura cristalina.

Para a medida feita a 473 K foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu M \sim 28$  MHz para a amostra SAMP29, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 23% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*). A segunda fração com abundância de cerca de 67% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu Q \sim 181$  MHz, com uma larga distribuição semelhante à medida à 295 K. Esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da

nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). A terceira fração com abundância em torno de 17% apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu_Q \sim 85$  MHz e  $\nu_M \sim 5$  MHz. As frequências quadrupolares também mostraram alta assimetria e esta fração foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em partículas com estrutura  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fortemente distorcida.

Para a medida feita a 673 K foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu_M \sim 18$  MHz para a amostra SAMP29, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 39% correspondente a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas. Foi observado que a porcentagem aumentou, isto é explicado por causa da temperatura da medida que auxilia no processo de incorporação da sonda radioativa na rede cristalina da amostra. A segunda fração com abundância de cerca de 60% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q \sim 107$  MHz, com uma larga distribuição. Esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). O terceiro sítio não aparece o que é explicado pela temperatura da medida auxiliar no processo de reorganização dos átomos na estrutura cristalina, diminuindo os defeitos e fazendo com que a sonda radioativa se incorpore por preferência à regiões com maior cristalinidade.

Para a medida feita a 873 K foi observado no segundo sítio com abundância de cerca de 72% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q \sim 79$  MHz, com uma larga distribuição. Esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). Há uma pequena frequência magnética na região do *shell* de  $\nu_M \sim 6$  MHz, o que é esperado pois quando é aumentada a temperatura, menor o campo hiperfino magnético  $Bhf_{\text{mag}}$ . Na segunda região observa-se uma interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu_M \sim 18$  MHz para a amostra SAMP29, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 28% correspondente a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

cristalino formado na região interna das partículas (*core*). Por causa da temperatura da medida foi desencadeado o processo de incorporação da sonda radioativa na rede cristalina da amostra, na região do *core*. O terceiro sítio não aparece o que é explicado pela temperatura da medida auxiliar no processo de reorganização dos átomos na estrutura cristalina, diminuindo os defeitos e fazendo com que a sonda radioativa se incorpore por preferência às regiões com maior cristalinidade.

### Amostra SAMP80

A seguir são apresentados os resultados da medida da amostra SAMP80, de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopada com 5% de Gd sintetizada pelo método da co-precipitação utilizando como base  $\text{NH}_4\text{OH}$ , que apresenta na amostra em forma de pastilha e foi feito tratamento térmico a 900 graus Celsius por 12 horas em forno. Foi feita medida de CAP a 295 K da amostra em pastilha selada em vidro de quartzo à vácuo para comparar posteriormente com a outra medida com a incorporação da sonda radioativa pelo método químico. Os resultados são apresentados abaixo.

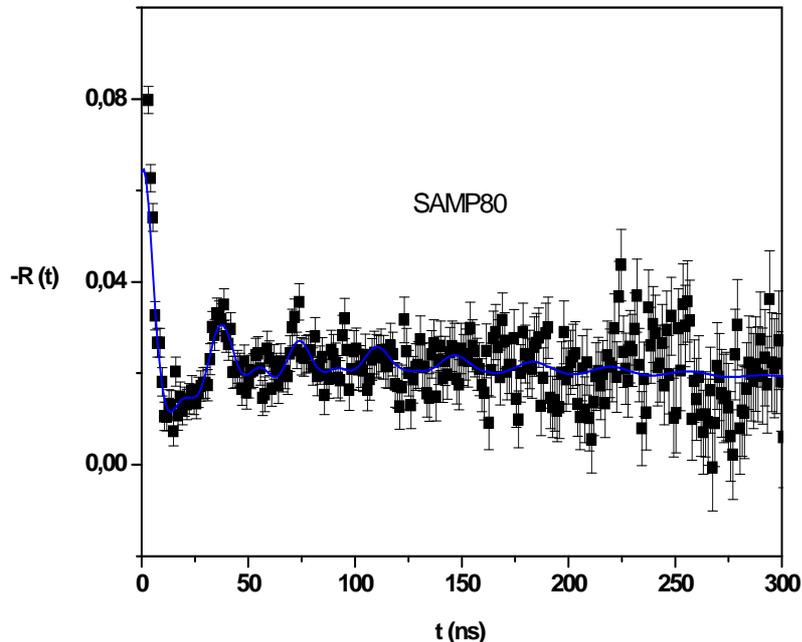


FIGURA 31: Espectro de CAP da amostra em pastilha SAMP80 a 295 K.

| Sítio      | 1              | 2              | 3            |
|------------|----------------|----------------|--------------|
| Fração (%) | 39,1 (0,3)     | 45,4 (0,5)     | 15,5         |
| Nym (MHz)  | 0              | 7,066 (0,99)   | 27,32 (0,4)  |
| Nyq (MHz)  | 155,87 (38,11) | 100,63 (16,63) | 0            |
| Eta        | 0              | 0              | 0            |
| Delta      | 0,33 (0,2)     | 0,3685 (0,3)   | 0,044 (0,01) |

**TABELA 6: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP para a amostra SAMP80 a 295 K**

Para a amostra SAMP80, medida a 295 K, a primeira fração observada possui abundância de cerca de 39,1 % e foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q \sim 155$  MHz, com uma larga distribuição. Esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos, região denominada *shell*. A segunda fração com abundância em torno de 45% apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu_Q \sim 100$  MHz e  $\nu_M \sim 7$  MHz. Esta fração foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em partículas com estrutura  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fortemente distorcida. A terceira fração com abundância em torno de 15% e foi observada interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu_M \sim 27$  MHz, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Inglet, 1991) e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas, região denominada *core*.

## SAMP50Gd

A seguir são apresentados os resultados da medida da amostra SAMP50Gd, de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopada com 5% de Gd sintetizada pelo método da co-precipitação utilizando como base NaOH, que apresenta tamanho de grão médio igual a 5 nm. A sonda radioativa foi incorporada durante a síntese da amostra e o pó resultante foi selado em vidro de quartzo à vácuo. A amostra foi medida com CAP a várias temperaturas durante a medida. Os resultados são apresentados a seguir.

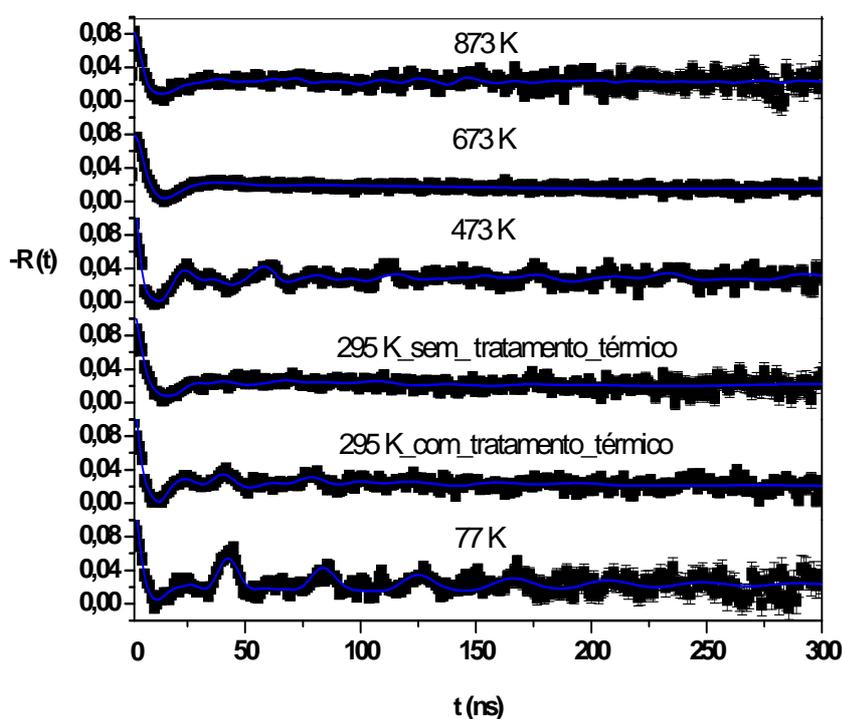
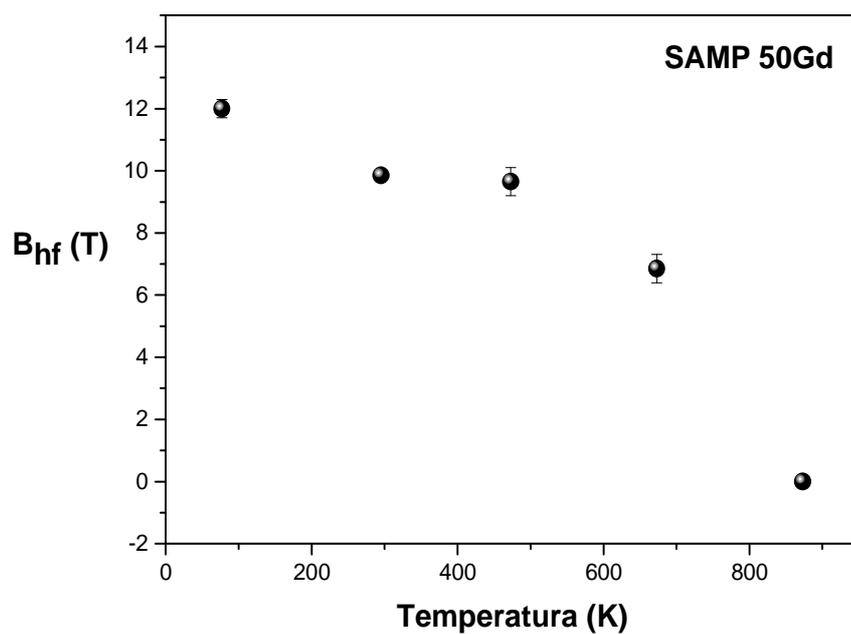


FIGURA 32: Espectros de CAP da amostra SAMP50Gd a diferentes temperaturas durante a medida.



**FIGURA 33:** Variação da temperatura (K) com o campo hiperfino magnético  $B_{hf}$  (T) após a obtenção do espectro PAC da amostra de  $Fe_3O_4$  SAMP50Gd medida a diferentes temperaturas.

| Fração (%)  | NyQ (MHz)       | Nym (MHz)     | Eta         | Delta        | Sítio | Temperatura medida(K) |
|-------------|-----------------|---------------|-------------|--------------|-------|-----------------------|
| 77,9 (0,5)  | 186,22 (9,2)    | 0             | 0           | 0,33 (0,05)  | 1     | 77                    |
| 17,5 (0,08) | 148,789 (0,9)   | 11,44 (0,15)  | 0,45 (0,01) | 0,0088       | 2     | 77                    |
| 4,6         | 0               | 16,58 (0,5)   | 0           | 0,05         | 3     | 77                    |
| 35,3(0,3)   | 221,9 (27,5)    | 0             | 0           | 0,26 (0,09)  | 1     | 295                   |
| 39,6 (0,2)  | 114,06 (11,09)  | 7,65 (0,7)    | 0           | 0,39 (0,07)  | 2     | 295                   |
| 25,1        | 0               | 23,011 (0,9)  | 0           | 0,24 (0,03)  | 3     | 295                   |
| 81,2 (0,15) | 274,51 (27,53)  | 0             | 0           | 0,32 (0,02)  | 1     | 295 (final)           |
| 14,8(0,03)  | 151,025 (1,08)  | 7,65 (0,70)   | 0,33 (0,01) | 0,023        | 2     | 295 (final)           |
| 4,1         | 0               | 23,01 (0,89)  | 0           | 0            | 3     | 295 (final)           |
| 84,8 (9,9)  | 128,09 (10,357) | 0             | 0           | 0,54(0,08)   | 1     | 473 K                 |
| 15,2 (1,79) | 124,58 (2,8)    | 8,22 (0,23)   | 0           | 0,059        | 2     | 473 K                 |
| 0,1         | 0               | 22,55 (7,8)   | 0           | 0,011 (0,73) | 3     | 473 K                 |
| 68,9 (0,14) | 321,257 (23,9)  | 0             | 0           | 0,37 (0,05)  | 1     | 673                   |
| 18,6 (0,03) | 135,585 (1,66)  | 9,384 (0,18)  | 0           | 0,059        | 2     | 673                   |
| 12,5        | 0               | 25,76 (0,227) | 0           | 0,064        | 3     | 673                   |
| 76,4        | 12,29 (2,3)     | 0             | 0           | 0,64 (0,09)  | 1     | 873                   |
| 23,6        | 161,7 (1,04)    | 0             | 0,14 (0,02) | 0,039        | 2     | 873                   |

**TABELA 7: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP para a amostra SAMP50Gd a 77K, 295 K, 295 K (final), 473 K, 673 K e 873 K.**

A partir dos dados obtidos das medidas a várias temperaturas foi obtido o gráfico da figura 36 de variação campo hiperfino magnético  $B_{hf}$  com a temperatura o que mostra que há a diminuição do campo com o aumento de temperatura, o que é

esperado pois o magnetismo diminui com a elevação da temperatura. Pode-se observar também uma pequena diminuição no campo a baixas temperaturas próximo da saturação. Para a amostra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pura, o campo observado nesta região é de cerca de 12,8 T enquanto que a amostra dopada com Gd apresentou um campo de 12 T. Esta diminuição é devido a presença do Gd que deve ter um acoplamento magnético diferente com os átomos de Fe.

Para a medida CAP da amostra SAMP50Gd feita a 77 K foi observada uma fração com abundância de cerca de 77% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q \sim 186$  MHz, com uma larga distribuição e esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). A segunda fração com abundância em torno de 17% apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu_Q \sim 148$  MHz e  $\nu_M \sim 11$  MHz. A fração foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em partículas com estrutura  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fortemente distorcida, dados que são confirmados com a literatura para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Asai, 1989), o que mostra que a nanopartícula oxidou um pouco com a conseqüente formação de hematita. A terceira fração foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu_M \sim 16$  MHz, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 4,6% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*) confirmando com o relato da literatura (Inglot, 1991).

Para a medida feita a 295 K sem tratamento térmico foi observada uma fração com abundância de cerca de 35% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q \sim 221$  MHz, com uma larga distribuição e esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). A segunda fração com abundância em torno de 39% apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu_Q \sim 114$  MHz e  $\nu_M \sim 7$  MHz e esta fração foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em partículas com estrutura  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fortemente distorcida (Asai, 1989). Na terceira

fração foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu M \sim 23$  MHz, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 25% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*), segundo Inglot (1991).

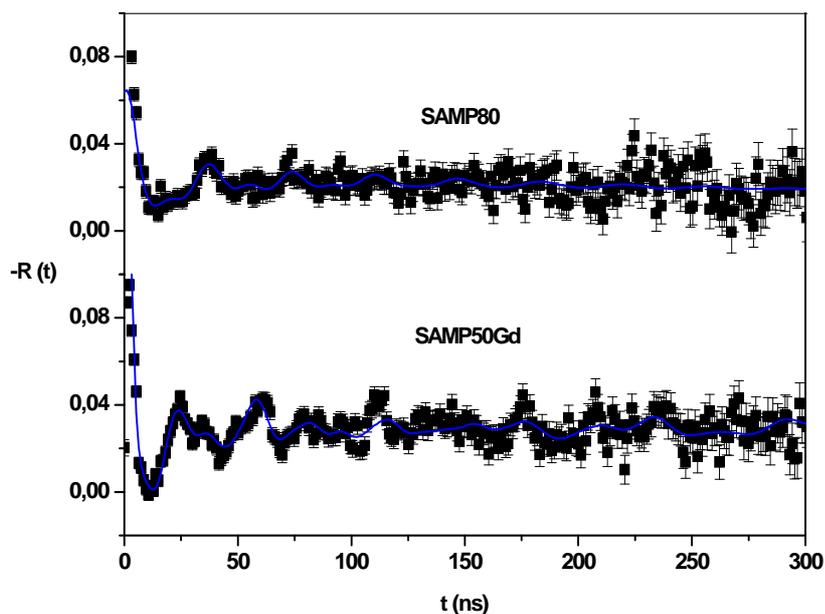
Para a medida feita a 295 K com tratamento térmico (ao final de todas as medidas foi feita esta a 295K), foi observada uma fração com abundância de cerca de 81% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu Q \sim 274$  MHz, com uma larga distribuição e esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). A segunda fração com abundância em torno de 14% apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu Q \sim 151$  MHz e  $\nu M \sim 7$  MHz e esta fração foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em partículas com estrutura  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fortemente distorcida (Asai, 1989). A terceira fração foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu M \sim 17$  MHz, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 4,1% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna (*core*) das nanopartículas (Inglot, 1991).

Para a medida feita a 473 K foi observada uma fração com abundância de cerca de 84% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu Q \sim 128$  MHz, com uma larga distribuição e esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). A segunda fração com abundância em torno de 14% apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu Q \sim 124$  MHz e  $\nu M \sim 8$  MHz e esta fração foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em partículas com estrutura  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Asai, 1989). A terceira fração foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu M \sim 22$  MHz, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para

grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 0,1% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna (*core*) das nanopartículas (Inglot, 1991).

Para a medida feita a 673 K foi observada uma fração com abundância de cerca de 68% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q \sim 321$  MHz, com uma larga distribuição e esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). A segunda fração com abundância em torno de 18% apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu_Q \sim 135$  MHz e  $\nu_M \sim 9$  MHz e esta fração foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em partículas com estrutura  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Asai, 1989). A terceira fração foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu_M \sim 25$  MHz, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 12% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna (*core*) das nanopartículas (Inglot, 1991).

Para a medida feita a 873 K foi observada que apareceram somente duas frações de substituição do  $^{111}\text{In}$  pelos sítios de Fe. Isto mostra que o dopante gadolínio está causando um impedimento e impedindo a entrada do  $^{111}\text{In}$ , o que gerou uma competição pelos sítios de Fe, já que o Gd substitui sítios de Fe. Ambas as frações não possuem frequência magnética devido a alta temperatura da medida, pois quanto maior a temperatura, menor a interação hiperfina magnética. Uma fração foi observada com frequência  $\nu_Q \sim 219$  MHz, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 76% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna (*core*) das nanopartículas (Inglot, 1991). A segunda fração com abundância de cerca de 24% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q \sim 159$  MHz, com uma larga distribuição e esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*).



**FIGURA 34:** Comparação dos espectros CAP das amostra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas com 5% de Gd, SAMP80 e SAMP50Gd medida a 295 K (depois do tratamento térmico).

Ao comparar os espectros das amostras SAMP80 e SAMP50Gd, nota-se que a intensidade dos picos da medida da SAMP50Gd (medida final após medir com altas temperaturas que consistiu em um tratamento térmico na própria medida) são mais intensos que os da medida da SAMP80, o que mostra que a sonda radioativa  $^{111}\text{In}$  ocupa mais sítios de Fe na amostra SAMP50Gd do que na SAMP80.

### SAMP 500

A seguir são apresentados os resultados das medidas da amostra SAMP500 de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas pelo método da co-precipitação utilizando como base NaOH.

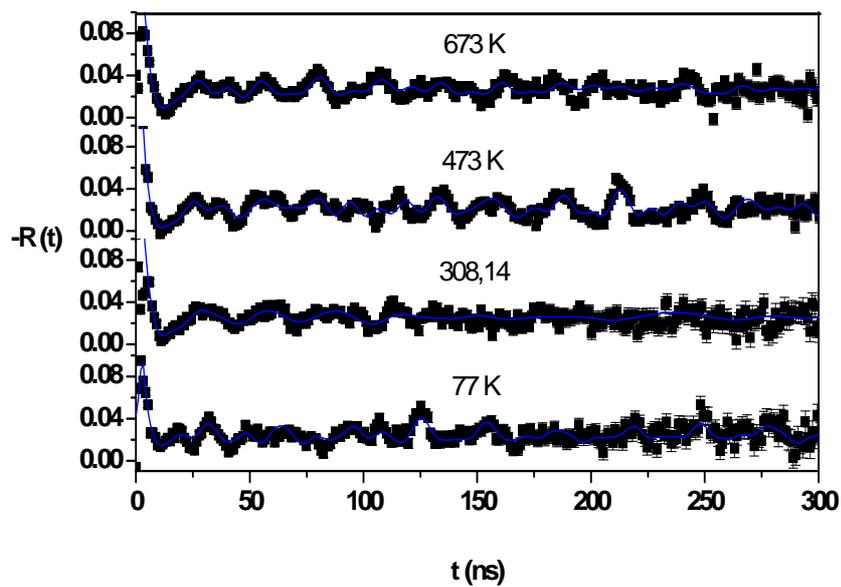


FIGURA 35 : Espectros de CAP da amostra SAMP500 a diferentes temperaturas durante a medida.

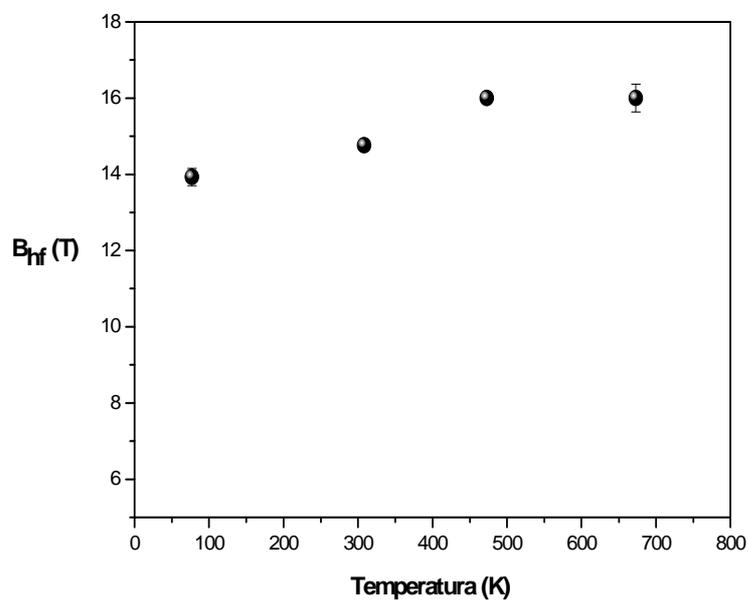


FIGURA 36: Variação da temperatura (K) com o campo hiperfino magnético  $B_{hf}$  (T) após a obtenção do espectro PAC da amostra de  $Fe_3O_4$  SAMP500 medida a diferentes temperaturas.

| Fração (%)  | NyQ (MHz)      | Nym (MHz)    | Eta            | Delta        | Sítio | Temperatura medida(K) |
|-------------|----------------|--------------|----------------|--------------|-------|-----------------------|
| 10,2 (0,02) | 0              | 32,53 (0,11) | 0              | 0,006        | 1     | 77                    |
| 69,6 (0,29) | 402,788        | 0            | 0              | 0,76 (0,21)  | 2     | 77                    |
| 12,3 (0,02) | 189,98 (0,9)   | 10,26 (0,10) | 0              | 0            | 3     | 77                    |
| 7,9         | 147,08 (0,75)  | 0            | 0,77<br>(0,01) | 0            | 4     | 77                    |
| 5,5 (0,02)  | 0              | 34,49 (0,9)  | 0              | 0,13 (0,04)  | 1     | 308,15                |
| 86,1(0,11)  | 185,78 (0,11)  | 0            | 0              | 0,84 (0,05)  | 2     | 308,15                |
| 8,3         | 113,99 (0,8)   | 3,31(0,11)   | 0              | 0,029        | 3     | 308,15                |
| 4 (0,005)   | 0              | 37,52 (0,06) | 0              | 0            | 1     | 473                   |
| 85,9 (0,13) | 207,8 (8,4)    | 0            | 0              | 0,697 (0,03) | 2     | 473                   |
| 4,5 (0,12)  | 87,48 (2,4)    | 0            | 0,33<br>(0,06) | 0,085 (0,02) | 3     | 473                   |
| 5,6         | 179,85 (0,36)  | 0            | 0,46           | 0            | 4     | 473                   |
| 6,5 (0,01)  | 0              | 37,82 (0,18) | 0              | 0,015        | 1     | 673                   |
| 81,6 (0,27) | 225,07 (14,54) | 0            | 0              | 0,55(0,06)   | 2     | 673                   |
| 8,9 (0,02)  | 153,168 (1,46) | 6,62 (0,13)  | 0              | 0,025 (0,01) | 3     | 673                   |
| 3           | 166,22 (0,95)  | 0            | 0,17<br>(0,02) | 0            | 4     | 673                   |

**TABELA 8: Parâmetros hiperfinos obtidos com a medida de espectroscopia CAP para a amostra SAMP500 a 77K, 308,15 K, 473 K e 673 K.**

Para a medida feita a 77 K foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu_M \sim 32$  MHz para a amostra SAMP500, atribuída à estrutura cristalina  $Fe_3O_4$  com base na frequência do CAP relatada por Inglot (1991) para grandes quantidades de  $Fe_3O_4$  e a abundância desta

fração local era de cerca de 10% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*). A segunda fração com abundância de cerca de 69% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q \sim 402$  MHz, com uma larga distribuição e esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). A terceira fração com abundância em torno de 12% apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu_Q \sim 189$  MHz e  $\nu_M \sim 10$  MHz. Esta fração foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de acordo com Asai (1989), o que mostra que a nanopartícula sofreu um pouco de oxidação. A quarta fração com abundância de 7% apresenta frequência quadrupolar elétrica de  $\nu_Q \sim 166$  MHz, que foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe, que segundo Asai (1989), é atribuída a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e é provavelmente na região perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*) já que não apresenta frequência magnética.

A amostra SAMP500 foi medida a 308,15 K, que foi a medida final depois de todas as medidas com alta temperatura (no máximo 673 K). Nela foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética com campo alto  $\nu_M \sim 34$  MHz, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 5,5% e de acordo com Inglot (1991) corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*). A baixa porcentagem é explicada devido a tamanho da nanopartículas ser muito pequeno (5 nm) e a sonda radioativa  $^{111}\text{In}$  substituiu poucos sítios de Fe na região do *core*. A segunda fração com abundância de cerca de 86% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q \sim 185$  MHz, com uma larga distribuição e esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). Esta porcentagem é explicada pelo tamanho da nanopartícula muito reduzido e o  $^{111}\text{In}$  substituiu sítios de Fe na região mais externa da nanopartícula. A terceira fração com abundância em torno de 8% apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu_Q \sim 113$  MHz e  $\nu_M \sim 3$  MHz, que foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe, que segundo Asai (1989), é atribuída a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o que mostra que a nanopartícula

sofreu um pouco de oxidação. Nesta medida feita depois das outras a altas temperaturas a quarta fração não aparece, mostrando que a sonda radioativa não mais ocupa sítios de Fe em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na sua região superficial onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*).

Para a medida feita a 473 K foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu_M \sim 37$  MHz para a amostra SAMP500, o que foi atribuído à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 4% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*). A segunda fração com abundância em torno de 86% apresenta frequência quadrupolar elétrica com valor de  $\nu_Q \sim 207$  MHz. Esta fração foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em partículas com estrutura  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fortemente distorcida mais externa da nanopartícula (*shell*), o que mostra que a própria temperatura da medida faz com que a sonda radioativa se incorpore mais à fração cristalina mais interna da nanopartícula e menos à região de estrutura distorcida. A terceira fração com abundância de cerca de 4,5% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica menor de  $\nu_Q \sim 87$  MHz, que foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). A quarta fração com abundância em torno de 5% apresenta frequência quadrupolar elétrica de  $\nu_Q \sim 179$  MHz, que foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe, que segundo Asai (1989), é atribuída a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*) o que mostra que a nanopartícula sofreu um pouco de oxidação.

Para a medida feita a 673 K foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética  $\nu_M \sim 37$  MHz para a amostra SAMP500, o que foi atribuída à estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a abundância desta fração local era de cerca de 6,5% e corresponde a núcleos de  $^{111}\text{In}$  em sítios de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristalino formado na região interna das partículas (*core*). A segunda fração com abundância de cerca de 81% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica  $\nu_Q \sim 225$  MHz, com uma larga distribuição e esta fração foi atribuída às sondas de  $^{111}\text{In}$  no óxido de ferro não cristalino na região exterior da nanopartícula, perto da superfície

onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). A terceira fração com abundância em torno de 9% apresenta frequências quadrupolares elétricas e magnéticas combinadas e frequências de dipolo com valores diferentes de  $\nu_Q \sim 153$  MHz e  $\nu_M \sim 6$  MHz que foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe, que segundo Asai (1989), é atribuída a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o que mostra que a nanopartícula sofreu um pouco de oxidação. As porcentagens mostra que a própria temperatura da medida faz com que a sonda radioativa se incorpore mais à fração cristalina mais interna da nanopartícula (*core*) e menos à região de estrutura distorcida (*shell*) e à parte oxidada ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A quarta fração com abundância de 3% apresenta frequência quadrupolar elétrica de  $\nu_Q \sim 166$  MHz, que foi atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe, que segundo Asai (1989), é atribuída a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na região perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos (*shell*). Devido ao tamanho muito reduzido das nanopartículas houve uma reorganização dos átomos na estrutura cristalina o que faz com que o campo magnético possa aumentar com a temperatura quando a estrutura cristalina desta fase fica mais ordenada a medida que a temperatura é elevada. Com um melhor ordenamento, o campo magnético fica mais evidente e aumenta.

## 6. Conclusões

Para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , os resultados da espectroscopia CAP mostraram a capacidade da técnica de distinguir diferentes fases ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e diferentes regiões das partículas (frações “core” e “shell”), bem como foi capaz de dar informações sobre a qualidade da cristalinidade das partículas. Além disso, os resultados do CAP também mostraram que a temperatura do tratamento térmico é importante em termos de difusão e de substituição das sondas radioativas em locais de Fe em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Foram estudadas as variações no comportamento magnético de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e sua cristalinidade e monodispersão após serem sintetizadas pelo método de co-precipitação e pelo método da decomposição térmica, bem como observar o seu comportamento na espectroscopia CAP com variação de temperatura durante a medida. O CAP mostrou que altas temperaturas durante a medida influenciam no magnetismo da amostra, diminuindo ou suprimindo totalmente a presença de magnetismo. Também foram estudados os efeitos de um dopante nas nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e os resultados mostraram que as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas com 5% de Gd foram sintetizadas com sucesso pela técnica de co-precipitação e a técnica CAP mostrou que o Gd altera o magnetismo da nanoferrita e compete com a sonda radioativa  $^{111}\text{In}$  pelos sítios de Fe. O tamanho das nanopartículas influencia no comportamento magnético durante a medida de CAP, pois foi observado que quando elas estão muito pequenas há uma reorganização dos átomos quando é feita medida a altas temperaturas, tendo como consequência mais substituições da sonda radioativa pelos sítios de Fe, aumentando o campo hiperfino magnético. As bases utilizadas no preparo das amostras por co-precipitação também influenciaram no tamanho das nanopartículas. Foi observado que o método de síntese que produziu NPs com maior monodispersão foi o de decomposição térmica e também possui melhor controle de tamanho de grão, comparado ao método da co-precipitação. A técnica CAP foi capaz de analisar vários aspectos da nanopartículas, tais como qualidade cristalina, magnetismo e formação de composto proveniente da oxidação, o que faz da técnica bastante adequada para estudo e controle de qualidade de nanomateriais para aplicações em biomedicina.

## 7. Referências

Adams, J.M., Catchen, G.L. Anomalous crystal chemistries of the  $^{111}\text{In}$ - $^{111}\text{Cd}$  and  $^{181}\text{Hf}$ - $^{181}\text{Ta}$  probes in rutile  $\text{TiO}_2$  studied using perturbed angular correlation spectroscopy. *PhysRevB*. Vol 50. Number 2, 1994.

Alves, A.M.R. *Desenvolvimento de nanopartículas magnéticas para tratamento de cancro: estudo da síntese e estabilização das soluções coloidais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$* . Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Biomédica. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, Portugal. 2012.

Asai, K., Ambe F., Ambe, S., Okada, T., Sekizawa, H. Time-differential perturbed angular-correlation study of hyperfine interactions at  $^{111}\text{Cd}$  ( $^{111}\text{In}$ ) in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . *PhysRevB*. Vol. **41**. Number 10, p.6124-6136, 1989.

Babes, L.; Denizot, B.; Tanguy, G.; Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: a parametric study. *J Colloid Interface Sci*, **212**: p.474-482, 1999.

Barreto, A.C.H. *Obtenção de nanopartículas magnéticas para liberação controlada de fármacos e ferrofluidos*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil. 2013.

Barreto et al. Magnetic nanoparticles for a new drug delivery system to control quercetin releasing for cancer chemotherapy. *J Nanopart Res* **13** p.6545–6553, 2011.

Caglioti, G.; Paoletti, A.; Ricci, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, **3**, p. 223, 1958.

Callister, Jr., William D., *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008 p. 9 e 10.

Carbonari, A. W.; Cavalcante, F. H. M.; Malavasi, R. F. L.; G.A. Cabrera-Pasca ; Mestnik-Filho, J.; Saxena, R. N. Spin transitions of Co ions in  $\text{RCoO}_3$  (R= Gd,

Tb) investigated by measuring the electric gradient at R and Co sites. *Journal of Applied Physics*, v. **103**, p. 07F708, 2008.

Chin, S. F.; Pang, S. C.; Tan, C. H.; Green synthesis os magnetite nanoparticles (via thermal decomposition method) with controllable size and shape. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2 (**3**): p.299-302, 2011.

Crabtree, R. H.; Milhelcic, J. M.; Quirk, J. M.J. Alkane Dehydrogenation by Iridium Complexes. *Am. Chem. Soc.*, **101**, p.7738, 1982.

Condomitti, U. *Desenvolvimento de métodos magnetoeletroquímicos para sensoriamento, remediação ambiental e nanohidrometalurgia magnética*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2012.

Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1956.

Dogra, R., Junqueira, A.C., Saxena, R.N., Carbonari, A.W. , Mestnik-Filho, J. Morales, M. . Local investigation of hyperfine interactions in pure and co-doped ZnO. *Phys. Rev. B* **63**, p.224104, 2001.

Drake, P. *et al.* Gd-doped iron-oxide nanoparticles for tumour therapy *via* magnetic field hyperthermia. *J. Mater. Chem.*, **17**, p. 4914-4918, 2007.

FDA Food and Drug Administration.

<http://www.fda.gov/Drugs/DrugSafety/DrugSafetyNewsletter/ucm142889.htm>. Acesso em 21 de janeiro de 2014

Fonseca, G.D. *Nanopartículas de Irídio em Líquidos Iônicos: Síntese, Caracterização e Aplicação em Reações de Hidrogenação Catalítica*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil (2005).

Freeman, A.J. and Frankel, R. B. *Hyperfine Interactions*. Academic Press, New York, 1967.

Genene T. M. *Indium-impurity pairs in semiconductors and the study of the influence of uniaxial stress on defect complexes in silicon*, Tese de doutorado, Universidade de Bonn. Bonn, Germany (2003).

Gubin, S. P.; *Introduction – Magnetic Oxides in Magnetic Nanoparticles*. WILEY-VCH Verlag GmbH&Co, Federal Republic of Germany, 2009

Guimarães, A.P.. *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. Editora Edusp, primeira edição, São Paulo, 2009.

Gupta, A. K.; Gupta, M.; Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, **26**, p.3995-4021, 2005.

Hafeli, U., Schutt, W., Teller, J., and Zborowski, M. *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Microspheres*. Plenum Press, New York, 1997.

Henn, U., Milisenda, C.C. *Gemmological Tables*. German Gemmological Association, p. 31, 2004.

Hunter, B. A. Howard, C. J. A computer Program for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. *New Illawarr Road, Australian Nuclear Science and Technology Organization*, p. 27, 2000.

Inglot Z, Wiarda D, Lieb K P, Wenzel T and Uhrmacher M. Defects in Fe<sub>1-x</sub>O and the Fe<sub>1-x</sub>O to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase transition studied by the Perturbed angular correlation method. *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, p. 4569-4585, 1991.

Jeong, X.T.U. Wang, Y. Yang, H. Xia, Y. .Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications, *Advanced Materials* **19**, p. 33–60, 2007.

Jolivet, J. P.; Belleville, P.; Tronc, E.; Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium. *Clays and Clay Minerals*, 40(5): p.531-539, 1992.

Junqueira, A.C. *ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM ÓXIDOS PEROVSKITAS DO TIPO La(MT)O<sub>3</sub> (MT= METAIS DE TRANSIÇÃO Fe, Cr, Mn e Co)*. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil (2004).

Kim, D. K.; Mikhaylova, M.; Zhang, Y.; Muhammed, M.; Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chem. Mater.*, **15**, p.1617-1627, 2003.

Kim, K. C.; Kim, E. K.; Lee, J. W.; Maeng, S. L.; Kim, Y. S.; Synthesis and characterization of magnetite nanopowders. *Current Applied Physics*, **8**, p.758-760, 2008.

Laurent, S. Dutz, S. Häfeli, U. O Mahmoudi, M. Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Advances in Colloid and Interface Science* 166, **8**, 2011.

Lima, D.A. *QUANTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALINAS DE INCRUSTAÇÕES EM COLUNAS DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO PELO MÉTODO RIETVELD*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, Brasil, 2010.

Lin, M. M.; Kim, D. K.; Haj, A. J. E.; Dobson, J.; Development of superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONS) for translation clinical applications. *IEEE Transactions on nanobioscience*, **7**, p. 298-305, 2008.

Lodhia, J.; Mandarano, G.; Ferris, N. J.; Eu, P.; Cowell, S. F.; Development and use of iron oxide nanoparticles (part 1): Synthesis of iron oxide nanoparticles for MRI. *Biomedical Imaging and Intervention Journal*, 6 (2), p. 1-11, 2010.

Maeda, H. The enhanced permeability and retention (EPR) effect in tumor vasculature: the key role of tumor-selective macromolecular drug targeting, *Advan. Enzyme Regul.*, 41, p.189, 2001.

Massart, R. *Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media*. IEEE Transactions on Magnetism, 17, 1981.

Maity, D. A.; Agrawal, D. C.; Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, p. 46, 2007.

Maity, D.; Kale, S. N.; Ghanekar, R. K.; Xue, J. M.; Ding, J.; Studies of magnetite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of iron (III) acetylacetonate in tri(ethylene glycol). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, p. 3093-3098, 2009.

Mercúrio M.E., Investigação de interações hiperfinas em ZnO e Zn(1-x)Co(x)O pela técnica de Correlação Angular  $\gamma - \gamma$  Perturbada. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2009.

Mijatovic, D, Eijkel, J. C. T and Van den Berg, A. *Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up—a review*. *Lab Chip*, 5, 492-500 (2005)

Nagata, N., Bueno, M.I.M.S., Peralta-Zamora, P.G. Métodos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios X. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 4, p. 531-539, 2001.

- Pankhurst, Q. A. Connolly, J. . Jones S. K and Dobson, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003) R167.
- Pinheiro *et al.* Study of hyperfine interactions in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and LaMnO<sub>3</sub> oxides by perturbed gamma-gamma angular correlations. *International Nuclear Atlantic Conference*. Recife, Brazil (2013).
- Pradhan, P. Giri, J. . Banerjee, R Bellare, J. Bahadur, D. Cellular interactions of lauric acid and dextran-coated magnetite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mat.* **311**, 282, (2007).
- Rudge, S., Peterson, C., Vessely, C., Koda, J. Stevens, S., and Catterall, L. Adsorption and desorption of chemotherapeutic drugs from a magnetically targeted carrier (MTC). *J. Controlled Release*, **74**, 335–340 (2001).
- Sampaio, L. C., Garcia, F., Cernicchiaro, G. R. C. Takeuchi, A. Y. Técnicas de magnetometria, *Rev. Bras. Ensino Fisica* **22** 406 (2000).
- Saitovitch, H., Silva, P.R.J. Interações hiperfinas em catalisadores metálicos. *Quim. Nova*, Vol. **28**, No. 3, 529-534, 2005.
- Schatz, G. Widinger, A. *Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear Methods and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley, Chichester, New York, 1996.
- Sun, J.; Zhou, S.; Hou, P.; Yang, Y.; Weng, J.; Li, X.; Li, M.; Synthesis and characterization of biocompatible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of biomedical materials research part A*, pp. 333- 341, 2006.
- Sun, S., Zeng, H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of American Chem. Soc.* 124, 8204-8205. 2002.

Tao, K.; Dou, H.; Sun, K.; Interfacial coprecipitation to prepare magnetite nanoparticles: concentration and temperature dependence. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 320, 115-122, 2008.

Tran, N., Webster, T. J. Magnetic nanoparticles: biomedical applications and challenges. *J. Mater. Chem* **20** pp 8760 (2010).

Van der Zee, J. Heating the patient: a promising approach? *Ann. Oncol.*, **13**, 1173–1184. 2002.

Wang, Z.L. In *Characterization of Nanophase Materials*. 1<sup>st</sup> edition, Weinheim, New York, Wiley- 2000.

Wei, X.; Viadero, R. C.; Synthesis of magnetic nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: implications for environmental engineering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 294, 280-286, 2007.

Willard, M. A., Kurihara, L. K.; Carpenter, E. E.; Calvin, S.; Harris, V. G.; Chemically prepared magnetic nanoparticles. *International Materials Reviews*, 49, 125-170, 2004.

Willians, D.B., Carter, B. In *transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. Diffraction II, **179** (1994).

Young, R. A. *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 1995.

Zhou *et al.* *Scanning Microscopy for Nanotechnology, techniques and applications*. Springer, p.307. 2007.