



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

**Síntese, caracterização e medidas de interações hiperfinas em
nanopartículas magnéticas de ferritas puras e dopadas**

PRISCILA SANTOS RODRIGUES

**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
2022**

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

**Síntese, caracterização e medidas de interações hiperfinas em
nanopartículas magnéticas de ferritas puras e dopadas**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

PRISCILA SANTOS RODRIGUES

**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
2022**

Fonte de Financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ.

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

RODRIGUES, P. S. ***Síntese, caracterização e medidas de interações hiperfinas em nanopartículas magnéticas de ferritas puras e dopadas***. 2022. 121 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Rodrigues, Priscila Santos
Síntese, caracterização e medidas de interações hiperfinas em nanopartículas magnéticas de ferritas puras e dopadas / Priscila Santos Rodrigues; orientador Artur Wilson Carbonari. -- São Paulo, 2022.
121 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. Nanopartículas. 2. Ferritas. 3. Espectroscopia CAP. I. Carbonari, Artur Wilson, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autora: **Priscila Santos Rodrigues**

Título: **Síntese, caracterização e medidas de interações hiperfinas em nanopartículas magnéticas de ferritas puras e dopadas.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Data: **18/02/2022**

Banca Examinadora

Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari

Instituição: **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares** Julgamento: **Aprovada**

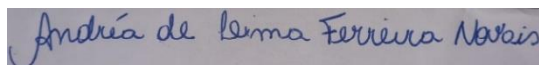
Assinatura:



Profa. Dra. Andréa de Lima Ferreira Novais

Instituição: **Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará** Julgamento: **Aprovada**

Assinatura:



Profa. Dra. Tatiane da Silva Nascimento Sales

Instituição: **Universidade Paulista** Julgamento: **Aprovada**

Assinatura:



Dedico aos meus pais, Edna e Laudemir
ao meu irmão, Lucas
e aos meus avós, Raimundo (*in memoriam*) e Maria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda força e resiliência neste caminho árduo.

Ao meu orientador Dr. Artur Wilson Carbonari, pela confiança, paciência e toda empatia neste ciclo, por ter me ensinado novas áreas da física e pela transmissão de seus conhecimentos.

À banca examinadora, pela disponibilidade, acolhimento e sugestões enriquecedoras para o trabalho.

Às minhas coorientadoras Dra. Tatiane da Silva Nascimento Sales e Dra. Anastasia Burimova, pela aprendizagem, por toda paciência (que foi muita), ajuda, momentos de descontração e fazerem eu me sentir capaz de terminar esta pesquisa, sou muito grata por toda ajuda que vocês me deram.

À minha família, Edna, Laudemir e Lucas, por todas as vezes que não acreditei em mim, mas vocês sempre acreditaram. Por me fortalecerem mesmo a distância, por serem minhas âncoras, ouvirem meus desabafos, por me amarem e sempre serem presentes em todas minhas decisões, este trabalho é por vocês. Ao meu avô (*in memoriam*) Raimundo, que perdi no início de 2021, mas que sempre foi meu segundo pai, sempre acreditou em mim, me incentivando desde criança ao caminho da educação, espero que onde o senhor esteja, sempre me proteja e sinta orgulho, sempre te amarei. Aos (poucos) parentes que acreditaram em mim, se mantiveram presentes e me acolheram com conversas e neste momento de mudança.

Aos amigos, Gabriela, Gabryele, Matheus, Karoline e Larissa, amigos que a jornada acadêmica me deu, obrigada pelas conversas, ajuda, por escutarem meus desabafos (que foram muitos) e se fazerem presentes em cada momento, esta trajetória ficou mais leve com vocês.

À minha “tia” Yo e a sua família, que me receberam e me acolheram nos primeiros momentos aqui em São Paulo, obrigada por toda ajuda.

Aos professores, Dr. Frederico Genezini e Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva por toda ajuda, pelas conversas na copa, por me ajudarem nas correrias durante a pandemia, agradeço o esforço em me ajudar a terminar esse trabalho.

Aos colegas da USP e IPEN, que contribuíram com este trabalho, me auxiliando no desenvolvimento do mestrado, na convivência acadêmica, nas ajudas com os “perrengues” do dia a dia dentro dessa área acadêmica, muito obrigada!

À minha psicóloga Josiane Batista, que desde o início do meu mestrado tem feito um ótimo trabalho, me ajudando na evolução profissional e de reconhecimento para finalização do mestrado.

Aos meus conselheiros acadêmicos Dra. Izabela Matos e Dr. Robinson Alves, por todos os conselhos, desabafos e pela ajuda no início deste processo, minha eterna gratidão a vocês.

Ao Arnaldo Alves Miranda Filho, por toda ajuda, pelos desabafos e compartilhamentos das aflições durante o mestrado.

À aluna de iniciação científica Mayumy Hatano, que nesta reta final me auxiliou, foi meu apoio, ouviu meus desabafos e foi meu suporte para conclusão do mestrado. Espero que você tenha muito sucesso na sua carreira e sempre vou ser grata pela sua amizade.

Aos professores Dr. Daniel Perez, Dra. Larissa Otubo e Dra. Maria Cláudia Felinto, pela parceria e disponibilidade para desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos Dr. Cláudio Domienikan e MSc. Fábio Toledo, pela ajuda concedida sempre que necessária.

E aos meus amigos de Sergipe, que se mantiveram presentes mesmo longe, pela paciência e compreensão das minhas ausências, a cada um pelas mensagens e apoio, meu muito obrigada.

Aos companheiros do saber da EE Antônio Firmino de Proença, fico grata pelos momentos de aprendizagem, descontrações, desabafos e fazerem desta reta final um pouco mais leve.

Aos que não foram citados, mas que colaboraram de maneira pessoal ou profissional para o desenvolvimento deste trabalho, ficam os meus agradecimentos por todo o apoio.

Ao CNPq e IPEN pelo apoio financeiro e estrutura para desenvolvimento do mestrado.

“(...) Eu só quero agradecer, nada mais
O que nem imaginei, Tu me dás
Não consigo entender
Mas eu posso agradecer.”

Agradecer – Expressão Vocal

RESUMO

RODRIGUES, Priscila. S. *Síntese, caracterização e medidas de interações hiperfinas em nanopartículas magnéticas de ferritas puras e dopadas*. 2022. 121 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

As nanopartículas magnéticas (NPMs) são estudadas ao longo das últimas décadas devido ao seu uso potencial em diversas áreas. Geralmente, são constituídas por pelo menos um elemento magnético e podem ser manipuladas utilizando um campo magnético externo. O presente trabalho visou estudar, produzir e caracterizar ferritas puras e dopadas com interesse em biomedicina, utilizando a técnica de espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (CAP) pra investigar as propriedades magnéticas em escala atômica, utilizando como núcleos de provas $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ e $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$. As amostras de magnetita foram produzidas pelos métodos de coprecipitação, decomposição térmica e sol-gel. As nanopartículas foram caracterizadas quanto a sua estrutura pela difração de raios X (DRX); e ao seu tamanho, morfologia e composição elementar pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Testes biológicos também foram realizados para verificar a citotoxicidade para viabilidade celular. Os resultados de DRX mostraram que as nanopartículas de ferrita mostram estrutura pertencente ao grupo espacial $Fd3m$ e que seu tamanho varia conforme a mudança de síntese e após o tratamento térmico. As nanopartículas (NPs) produzidas pelo método de decomposição térmica apresentaram maior monodispersão e controle do tamanho médio das partículas. Entretanto, o método de coprecipitação é o método mais indicado devido ao baixo custo e a simplicidade. A técnica CAP mostrou que as amostras dopadas com érbio não apresentaram modificações em relação ao comportamento magnético da magnetita pura. Enquanto na magnetita dopada com háfnio e ferrita de níquel precisam de um estudo mais refinado pela técnica CAP. Os testes biológicos mostraram que a magnetita pura e dopada com samário apresentaram baixa toxicidade resultando num material potencial para aplicações biomédicas.

Palavras-chave: Nanopartículas. Ferritas. Espectroscopia CAP.

ABSTRACT

RODRIGUES, Priscila. S. ***Synthesis, characterization, and measurements of hyperfine interactions in magnetic nanoparticles of pure and doped ferrites.*** 2022. 121 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Magnetic nanoparticles (MNPs) have been studied over the last few decades due to their potential use in several areas. Generally, they consist of at least one magnetic element and can be manipulated using an external magnetic field. The present work aimed to study, produce and characterize pure and doped ferrites with interest in biomedicine, using the technique of perturbed gamma-gamma angular correlation spectroscopy (PAC) to investigate the magnetic properties on an atomic scale, using ion-implanted $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ and $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ as probe. Magnetite samples were produced by coprecipitation, thermal decomposition and sol-gel methods. The nanoparticles were characterized as to their structure by X-ray diffraction (XRD); and their size, morphology and elemental composition by the technique of transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersion spectroscopy (EDS). Biological tests were also performed to verify cytotoxicity for cell viability. The XRD results showed that the ferrite nanoparticles show a structure belonging to the $Fd\bar{3}m$ space group and that their size varies according to the synthesis change and after the heat treatment. The nanoparticles (NPs) produced by the thermal decomposition method showed greater monodisperse and control of the average particle size. However, the coprecipitation method is the most suitable method due to its low cost and simplicity. The PAC technique showed that the samples doped with erbium exhibited no changes in relation to the magnetic behavior of pure magnetite. While the magnetite doped with hafnium and nickel ferrite need a more refined study by the PAC technique. Biological tests showed that pure and samarium doped magnetite showed low toxicity resulting in a potential material for biomedical applications.

Keywords: Nanoparticles. Ferrites. PAC spectroscopy.

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Parâmetros de rede dos difratogramas das amostras de Fe_3O_4 obtidos pelo GSAS II.....	74
TABELA 4.2 – Parâmetros de rede dos difratogramas das amostras dopadas com 10% de TR.....	76
TABELA 4.3 – Valores calculados dos tamanhos de cristalitos (DRX) com comparativo dos valores aproximados do tamanho das partículas (MET) das amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Er}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Hf}$ e NiFe_2O_4 pós síntese e após tratamento térmico	93
TABELA 4.4 – Parâmetros hiperfinos ajustados da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Er}$ em diferentes temperaturas com dados da frequência quadrupolar (ν_Q), parâmetro de assimetria (η), distribuição das frequências (δ) e frequência magnética (ν_M)	94
TABELA 4.5 – Parâmetros hiperfinos ajustados da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Er}$ em diferentes temperaturas com dados do GCE (V_{zz}) e o campo magnético hiperfino (B_{hf}) calculados com suas respectivas porcentagens de abundâncias	96
TABELA 4.6 – Parâmetros hiperfinos ajustados da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Hf}$ em diferentes temperaturas com dados da frequência quadrupolar (ν_Q), parâmetro de assimetria (η), distribuição das frequências (δ) e frequência magnética (ν_M)	99
TABELA 4.7 – Parâmetros hiperfinos ajustados da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Hf}$ em diferentes temperaturas com dados do GCE (V_{zz}) e o campo magnético hiperfino (B_{hf}) calculados com suas respectivas porcentagens de abundâncias	100
TABELA 4.8 – Parâmetros hiperfinos ajustados da amostra NiFe_2O_4 em diferentes temperaturas com dados da frequência quadrupolar (ν_Q), parâmetro de assimetria (η), distribuição das frequências (δ) e frequência magnética (ν_M)	103
TABELA 4.9 – Parâmetros hiperfinos ajustados da amostra NiFe_2O_4 em diferentes temperaturas com dados do GCE (V_{zz}) e o campo magnético hiperfino (B_{hf}) calculados com suas respectivas porcentagens de abundâncias	104

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- FIGURA 2.1** – Exemplos de curvas de histerese de **M versus H** correspondente a **a)** ferromagnetismo em que **M_s** é referente a magnetização de saturação, **M_R** a magnetização remanente e **H_c** a coercividade e **b)** superparamagnetismo24
- FIGURA 2.2** – Representação da estrutura cristalina da magnetita e ao lado direito ampliação e identificação dos sítios tetraédrico e octaédrico juntamente com os átomos de oxigênio. Os parâmetros de rede **a** no plano (001) e **c** na direção perpendicular são idênticos em condições de equilíbrio, mas diferem para sistemas tetragonais29
- FIGURA 2.3** – Esquema representativo através de cascata nuclear pelo decaimento gama detectado pela frequência de precessão **ω** do spin nuclear **I** pelo sistema de correlação angular42
- FIGURA 2.4** – Ilustração do método de coprecipitação para síntese de magnetita48
- FIGURA 2.5** – Ilustração do método de decomposição térmica para produção de magnetita50
- FIGURA 2.6** – Etapas envolvidas no processo sol-gel para sintetizar NPs51
- FIGURA 3.1** – Aparato experimental utilizado na síntese das NPs por coprecipitação **a)** processo sem NH₄OH e **b)** processo com NH₄OH54
- FIGURA 3.2** – Solução decantada a partir da força magnética exercida pelo ímã abaixo do balão55
- FIGURA 3.3** – Amostra da magnetita sob ação do ímã55
- FIGURA 3.4** – Aparato experimental utilizado na síntese das NPs por decomposição térmica56
- FIGURA 3.5** – Solução organometálica com magnetitas após o processo de decomposição térmica57
- FIGURA 3.6** – Processo de sintetização das magnetitas por sol-gel **a)** com a diluição dos reagentes com o etanol, **b)** após o processo de evaporação (envelhecimento do gel) formou-se o xerogel e **c)** após o processo de calcinação, ocorreu formação do pó característico das NPs58
- FIGURA 3.7** – Difração de raios X pelos átomos de um composto, segundo a Lei de Bragg60
- FIGURA 3.8** – Perfil de difração de raios X do pó rico em magnetita (obtido industrialmente), sendo M: magnetita (Fe₃O₄), H: hematita (α-Fe₂O₃) e W: wustita (FeO)61

FIGURA 3.9 – Microscópio eletrônico de transmissão JEM 2100 – Jeol.....	63
FIGURA 3.10 – Esquema de medidas de correlação angular e a forma do R(t) ..	64
FIGURA 3.11 – Esquema de decaimento do ^{111}In	67
FIGURA 3.12 – Esquema de decaimento do ^{181}Hf	68
FIGURA 3.13 – Aparato experimental CAP formado por quatro detectores de BaF_2 , a) apresentando a correlação angular entre eles de 90° e 180° com a amostra posicionada para medição e b) com demonstração do sistema eletrônico associado	69
FIGURA 3.14 – Espectrômetro com quatro detectores de BaF_2 a) com forno de medidas acoplado ao sistema CAP b) com controlador de temperatura em Celsius	69
FIGURA 3.15 – Espectrômetro CAP com 4 detectores de BaF_2 , com medida realizadas a 77 K com a amostra selada a vácuo em quartzo imersa numa garrafa com nitrogênio líquido	70
FIGURA 4.1 – Difrátogramas correspondentes as amostras de magnetita pura por método de co-precipitação (CP), decomposição térmica (DT) e sol-gel (SG)	73
FIGURA 4.2 – Difrátogramas das magnetitas dopadas com 10% de TR pós-síntese	75
FIGURA 4.3 – Curvas das magnetitas pura e dopadas com 10% de TR com intensidades normalizadas com ênfase no pico mais intenso (311).	77
FIGURA 4.4 – Difrátogramas de Fe_3O_4 pura pós-síntese e pós-tratamento térmico	79
FIGURA 4.5 – Difrátogramas de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ pós-síntese e depois de tratamento térmico a 500°C por 4h	79
FIGURA 4.6 – Difrátogramas de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Gd}$ pós-síntese e depois de tratamento térmico a 500°C por 4h	80
FIGURA 4.7 – Difrátogramas de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Eu}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Sm}$ após tratamento térmico a 500°C por 4h	81
FIGURA 4.8 – Difrátogramas das nanopartículas dopadas com Hf produzidas por a) CP e b) DT pós-síntese e depois do tratamento térmico com ajuste pelo método de Rietveld (curvas em azuis)	82
FIGURA 4.9 – Difrátogramas das nanopartículas de NiFe_2O_4 produzidas por DT pós-síntese.....	84
FIGURA 4.10 – Picos de padrão de difração de raios X referentes a NiFe_2O_4 (em cinza), Fe_3O_4 (em vermelho) e níquel (em azul)	84

FIGURA 4.11 – Imagem do MET da amostra Fe_3O_4 produzida por CP pós-síntese com 3 escalas diferentes	85
FIGURA 4.12 – Imagem do MET da amostra Fe_3O_4 produzida por CP após tratamento térmico com 3 escalas diferentes.....	85
FIGURA 4.13 – Imagens de MET da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ produzida por CP e medida a) pós-síntese e b) depois do tratamento térmico com a distribuição do diâmetro médio das NPs calculada por uma Gaussiana.....	86
FIGURA 4.14 – a) Imagens de MET mostrando a estrutura cristalina de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ produzida por CP pós-síntese. b) Alta resolução das imagens de MET com indicações de reflexão de Fe_3O_4	87
FIGURA 4.15 – Imagens de EDS da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ pós-síntese (a, b, c) e depois do tratamento térmico de 500°C (d, e, f)	88
FIGURA 4.16 – Imagens de MET da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ produzida por CP, a) pós-síntese e b) após tratamento térmico com distribuição do diâmetro médio das NPs correspondentes calculada por uma Gaussiana	89
FIGURA 4.17 – Imagens de MET de alta resolução mostrando a estrutura cristalina de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ produzida por CP antes (a) e após (c) tratamento térmico. TF das imagens com indicações de reflexões Fe_3O_4 (b, d)	89
FIGURA 4.18 – Imagens de EDS da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ pós-síntese (a, b, c) e após tratamento térmico de 550°C (d, e, f)	90
FIGURA 4.19 – Imagens de MET da amostra NiFe_2O_4 produzida por DT pós-síntese com distribuição do diâmetro médio das NPs correspondentes calculada por uma Gaussiana.....	91
FIGURA 4.20 – Imagens de MET da amostra NiFe_2O_4 produzida por DT pós-síntese e a) após tratamento térmico b) com distribuição do diâmetro médio das NPs correspondentes calculada por uma Gaussiana	91
FIGURA 4.21 – Imagens de MET de alta resolução mostrando a estrutura cristalina de NiFe_2O_4 produzida por DT a) após síntese b) TF das imagens com indicações de reflexões.....	92
FIGURA 4.22 – Espectros de perturbação obtido pela espectroscopia CAP utilizando o núcleo de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ em diferentes temperaturas, com aquecimento de 473 K até 823 K, depois resfriamento de 673 K até 77 K da esquerda para a direita	94
FIGURA 4.23 – A evolução do campo magnético hiperfino em função da temperatura para amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$	98

- FIGURA 4.24** – Espectros de perturbação obtido pela espectroscopia CAP utilizando o núcleo de prova ^{181}Hf (^{181}Ta) da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ em diferentes temperaturas, juntamente com a representação da transformada de Fourier 98
- FIGURA 4.25** – A evolução do campo magnético hiperfino em função da temperatura para amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ 101
- FIGURA 4.26** – Espectros de perturbação obtido pela espectroscopia CAP utilizando o núcleo de prova ^{111}In (^{111}Cd) da amostra NiFe_2O_4 em diferentes temperaturas, com aquecimento de 300 K até 823 K 102
- FIGURA 4.27** – Espectros de perturbação obtido pela espectroscopia CAP utilizando o núcleo de prova ^{111}In (^{111}Cd) da amostra NiFe_2O_4 em diferentes temperaturas, com resfriamento de 773 K até 373 K..... 102
- FIGURA 4.28** – A evolução do campo hiperfino magnético em função da temperatura para amostra de NiFe_2O_4 105
- FIGURA 4.29** – Teste de citotoxicidade usando concentrações de 250, 100, 50, 40, 30, 10 e 5 μL de solução de NPs, solução celular (CC), solução de Triton e solução de NaCl em **a)** e os resultados após as 24 horas em **b)**. Em que o retângulo amarelo está o controle positivo (solução para mortalidade total) e o retângulo azul são apenas células de controle negativo sem mortalidade..... 106
- FIGURA 4.30** – Resultados do teste de viabilidade celular incubados por 24 horas com NPs de **a)** Fe_3O_4 e **b)** $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ em diferentes concentrações, solução celular (CC), solução de Triton e solução de NaCl..... 106
- FIGURA 4.31** – Resultados do teste de viabilidade das células com as NPs de partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Sm}$ (**A e B**) e $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ (**C e D**). A e C representam incubações de 4 horas; B e D incubações de 24 horas. Asteriscos indicam diferença estatisticamente significativa em relação aos controles (CC). (*): $p < 0,05$. (**): $p < 0,01$. (***) : $p < 0,001$. (****): $p < 0,0001$ 107

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

CAP	Espectroscopia de correlação angular perturbada
CEBIO	Centro de biotecnologia
CECTM	Centro de ciência e tecnologia de materiais
CEQMA	Centro de química e meio ambiente
CERPQ	Centro do reator de pesquisa
CFC	Cúbico de face centrada
CP	Coprecipitação
DRX	Difração de raios X
DT	Decomposição térmica
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia
FFT	Transformada rápida de Fourier
GCE	Gradiente de campo elétrico
IPEN	Instituto de pesquisas energéticas e nucleares
LIH	Laboratório de interações hiperfinas
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NPs	Nanopartículas
NPMs	Nanopartículas magnéticas
SG	Sol-gel
TF	Transformada de Fourier
TR	Terras raras
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Justificativa	19
1.2	Objetivos gerais	20
1.3	Objetivos específicos	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	Propriedades magnéticas	21
2.2	Nanopartículas magnéticas	25
2.3	Óxidos de ferro	27
2.3.1	Ferritas tipo MFe_2O_4	29
2.3.2	Nanopartículas tipo MFe_2O_4	31
2.4	Interações hiperfinas	33
2.4.1	Interação hiperfina elétrica	34
2.4.2	Interação hiperfina magnética	37
2.4.2.1	Contribuição orbital (\vec{B}_{hf}^o)	38
2.4.2.2	Contribuição dipolar (\vec{B}_{hf}^d)	39
2.4.2.3	Contribuição contato de Fermi (\vec{B}_{hf}^c)	39
2.5	Correlação Angular Gama-Gama	40
2.5.1	Correlação angular gama-gama não perturbada	41
2.5.2	Correlação angular gama-gama perturbada	44
2.6	Síntese de Nanopartículas Magnéticas	46
2.6.1	Método de coprecipitação	48
2.6.2	Método de decomposição térmica	49
2.6.3	Método de sol-gel	50
3	METODOLOGIA	51
3.1	Método de síntese das nanopartículas magnéticas	52
3.1.1	Materiais utilizados	52
3.1.2	Método experimental	54
3.1.2.1	Síntese de Fe_3O_4 por CP	54
3.1.2.2	Síntese de Fe_3O_4 por DT	56
3.1.2.3	Síntese de Fe_3O_4 por SG	57
3.1.2.4	Síntese de Fe_3O_4 dopadas com terras-raras por CP	58
3.1.2.5	Síntese de Fe_3O_4 dopada com Hf por CP	58
3.1.2.6	Síntese de Fe_3O_4 dopada com Hf por DT	59
3.1.2.7	Síntese de $NiFe_2O_4$ por DT	59
3.2	Métodos de caracterização	59
3.2.1	Difração de raios X (DRX)	59
3.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	62
3.2.3	Espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (CAP)	63
3.2.3.1	Núcleos de prova radioativos	66
3.2.3.2	Aparato experimental	68

3.2.4	Medidas biológicas (citotoxicidade)	70
3.2.4.1	Cultivo celular	70
3.2.4.2	Ensaio de citotoxicidade das nanopartículas em cultivo em monocamada	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
4.1	Difração de raios X (DRX)	73
4.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	85
4.3	Espectroscopia de correção angular gama-gama perturbada (CAP)	93
4.3.1	Magnetita dopada com 10% de érbio ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$) por CP	93
4.3.2	Magnetita dopada com 10% de háfnio ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$) por CP	98
4.3.3	Ferrita de níquel (NiFe_2O_4) por DT	101
4.4	Medidas biológicas (citotoxicidade)	105
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
	ANEXO I – PUBLICAÇÕES E TRABALHOS	121

1 INTRODUÇÃO

O campo da ciência dos materiais ampliou seus estudos com o desenvolvimento de materiais em nanoescala. A nanotecnologia tem sido amplamente estudada há décadas por exibir propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e químicas muito interessantes, que não podem ser alcançadas em escala macro ou microscópica. Com a evolução desse campo, que se tornou multidisciplinar, é possível aplicar na física, química, engenharia e biológica, e em campos mais específicos como robótica e medicina (EALIAS; SARAVANAKUMAR, 2017).

As nanopartículas magnéticas (NPMs) têm sido amplamente estudadas em termos relacionados a sua estrutura, métodos de síntese e aplicações. Esses compostos apresentam uma estrutura espinélio, que consiste num pacote compacto cúbico de sítios tetraédricos e octaédricos ocupados por diferentes cátions metálicos. Os mais comuns são as ferritas de ferro que possuem na sua estrutura a formação de dois óxidos de ferros (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2015).

Nanopartículas (NPs) de óxido de ferro são amplamente estudadas para aplicações biomédicas, por apresentarem propriedade superparamagnética quando estão em escala nanométrica (< 30 nm), característica importante para esta específica aplicabilidade. Alguns tipos são a maghemita, hematita, e magnetita, entre as quais a última, é muito promissora devido à sua biocompatibilidade celular (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2015).

As ferritas podem ser formadas por diferentes tipos de metais cátions 2+ com propriedades magnéticas fortemente influenciadas por conta do íon. As modificações na estrutura da magnetita facilitam o uso em aplicações biomédicas, como por exemplo, para agentes de contraste por imagem em ressonância magnética, para administração de drogas direcionadas em terapia tumoral com medicamentos terapêuticos e em tratamentos auxiliares para câncer como a hipertermia. Com a formação de ferritas de diferentes elementos com cátions 2+ é possível melhorar as propriedades magnéticas, e assim contribuir para radiosensibilização (KURTAN et al., 2016).

Os estudos sobre as sínteses de nanomateriais promovem discussões a respeito das características do nanocomposto, como distribuição, tamanho,

estrutura cristalina e formato das partículas podem ver modificados, ampliando a empregabilidade da área ao qual estas NPs serão atribuídas (PHAN; HAES, 2019).

Dentre as técnicas que existem para síntese de nanopartículas magnéticas, as rotas químicas apresentam melhores condições para produção, já que é possível ter um maior controle de tamanho e morfologia das NPs. As rotas escolhidas foram coprecipitação (CP) e sol-gel (SG), que são técnicas com custos mais baixos e bem estabelecidas na literatura. Seguindo a mesma linha para obtenção análoga das NPs, o método de decomposição térmica (DT) também foi estudado e reproduzido neste trabalho (EFFENBERGER, 2012).

Várias técnicas foram usadas para caracterizar as NPs, que servem para identificar suas propriedades e prever suas aplicações. Neste trabalho foram utilizadas técnicas clássicas de caracterização, sendo difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Na técnica de DRX foi possível obter a estrutura cristalina das partículas, saber o controle sobre a cristalinidade de nanopartículas sintetizadas e variações nos parâmetros de rede. Ainda é o método mais comum para confirmar a formação do composto (GARRISON, 2014).

Para determinar o tamanho, morfologia e a distribuição das partículas, foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica, que juntamente com o EDS, foi possível determinar a composição elementar, fórmula empírica, estado químico e estado eletrônico dos elementos dentro de um material (FULTZ; HOWE, 2012).

Para caracterização e estudo utilizando técnicas mais específicas, a espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (CAP) é possível obter informações estruturais e dinâmicas dos compostos magnéticos, através das interações hiperfinas obtidas a partir da introdução de uma sonda radioativa que atua como impureza nos compostos e interage com o gradiente de campo elétrico e/ou campo hiperfino magnético e assim fornece informações sobre transições de fases e os defeitos da estrutura cristalina, sendo uma forte ferramenta para caracterização de materiais e principalmente para materiais em nanoescala (MATOS, 2015).

1.1 Justificativa

Com as propriedades detectadas em diferentes tipos de nanopartículas, estimulou-se vários estudos para uma vasta possibilidade de aplicações em área

biomédica. A importância especial pela escala de tamanho, com as unidades celulares, proporcionou uma forte relação de pesquisas entre a nanotecnologia e a área da biofísica.

Estes nanomateriais podem servir como ferramentas de auxílio para a biomedicina, principalmente na área para tratamento de câncer. O desenvolvimento de nanopartículas dopadas com lantanídeos podem influenciar nas propriedades ópticas das magnetitas ((SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019), resultando num sensoriamento térmico em nanoescala, que desempenha um papel importante na hipertermia para tratamento de tumores.

É de suma importância a pesquisa multidisciplinar para estudo e preparação de um material com propriedades magnéticas específicas, pensando nas características estruturais e morfológicas para aprimoramento deste óxido nanomagnético.

Sendo assim, o estudo de NPMs traz-se cada vez mais necessário, devido às atualizações e aperfeiçoamentos na produção e as várias aplicações baseadas na endocitose celular. Algumas aplicações que são mais pesquisadas como hipertermia e transporte seletivo de medicamentos, ambos com futuro promissor na terapia do câncer (GRANDE, 2007).

1.2 Objetivos Gerais

O objetivo geral desta pesquisa é estudar, produzir e caracterizar NPMs puras e dopadas para serem utilizados em aplicações biomédicas.

1.3 Objetivos Específicos

- Realizar uma revisão bibliográfica sobre sínteses e caracterizações de NPMs com possíveis aplicações biomédicas;
- Estudar métodos de produção e propriedades estruturais das NPs de ferritas e a influência do dopante na estrutura;
- Produzir NPs de Fe_3O_4 puras por coprecipitação, decomposição térmica e sol-gel;
- Produzir NPs de Fe_3O_4 dopadas com 10% de Er, Eu, Gd, Hf e Sm pela coprecipitação e decomposição térmica;

- Produzir ferritas de níquel (NiFe_2O_4) pelo método de decomposição térmica;
- Caracterizar ferritas pela análise da morfologia por MET e determinação da estrutura cristalina através de DRX;
- Estudar os parâmetros hiperfinos e propriedades magnéticas das nanopartículas pela técnica de correlação angular gama-gama perturbada CAP para estudar as interações hiperfinas e magnéticas das NPMs;
- Caracterizar biologicamente as NPs para investigar a toxicidade das amostras para futuras aplicações biológicas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Propriedades Magnéticas

As nanopartículas têm características relacionadas às propriedades magnéticas que são influenciadas, em maior ou em menor grau, pela presença de um campo magnético. E muitos dos dispositivos tecnológicos modernos dependem do magnetismo e de materiais magnéticos para serem aplicáveis (CALLISTER Jr; RETHWISCH, 2016).

As propriedades magnéticas da matéria são mais provenientes dos momentos magnéticos dos elétrons em camadas incompletas nos átomos na banda de condução (que são movimentos orbitais e de spin dos próprios elétrons); podendo atuar simultaneamente e levar a um comportamento bem diferente do que seria observado se todos os momentos magnéticos estivessem isolados uns dos outros. Isso, juntamente com a diversidade de tipos de interações magnéticas que podem ser encontradas, o que leva a uma variedade de propriedades magnéticas em sistemas reais. Tal como os elementos do grupo do ferro e terras raras que possuem a camada 3d ou 4f incompletas apresentando diferentes propriedades magnéticas (BLUNDELL, 2001; GUIMARÃES, 2009).

Então, as propriedades magnéticas dos materiais são definidas da maneira como os momentos magnéticos se comportam na presença de um campo magnético externo e esta resposta é definida como suscetibilidade magnética. Assim como, a permeabilidade magnética que fornece dados importantes de proporcionalidade entre o momento magnético total e a intensidade do campo

magnético aplicado (GUIMARÃES, 2009). Nas nanopartículas magnéticas trabalhadas pode-se citar as propriedades ferrimagnética, paramagnética e superparamagnética, que são propriedades magnéticas identificadas nas ferritas e são explicadas brevemente a seguir.

Como os materiais ferromagnéticos, os ferrimagnéticos apresentam magnetização espontânea e como os antiferromagnéticos, os momentos magnéticos alinham-se antiparalelamente, porém, de maneira desigual resulta numa magnetização não nula apresentando valores altos e positivos de susceptibilidade magnética (ARAUJO, 2009).

Os princípios do ferrimagnetismo são exemplificados pelas ferritas cúbicas (que estão relacionadas com a cerâmica magnética). Outros materiais cerâmicos, além das ferritas cúbicas, que também são ferrimagnéticos são as ferritas hexagonais e as granadas (CALLISTER Jr; RETHWISCH, 2016). Podem alcançar uma magnetização de saturação, entretanto, os materiais ferrimagnéticos não apresentam magnetizações tão elevadas quanto os ferromagnéticos. Por outro lado, as ferritas sendo materiais cerâmicos, são bons isolantes elétricos (CALLISTER Jr; RETHWISCH, 2016).

Quando o campo magnético externo induz uma magnetização num determinado composto, que se alinha paralelamente com o campo magnético aplicado há uma resposta do paramagnetismo. Esta magnetização é dependente da intensidade do campo magnético aplicado, resultando numa susceptibilidade positiva. Sem um campo magnético aplicado, esses momentos magnéticos apontam em orientações aleatórias por causa dos momentos magnéticos em átomos vizinhos que interagem fracamente ao seu redor (BLUNDELL, 2001).

Os materiais com propriedade paramagnética são considerados não magnéticos, por exibirem magnetização apenas na presença de um campo magnético. Além disso, para ambos os materiais, a densidade do fluxo em seu interior é quase a mesma que existiria no vácuo (CALLISTER Jr; RETHWISCH, 2016).

Já o superparamagnetismo é uma propriedade magnética característica de nanoestruturados, comportando-se como macrospins paramagnéticos, em que o momento magnético resultante é zero na ausência de um campo magnético externo, porém, quando aplica-se um campo magnético, a sua magnetização aumenta rapidamente (COEY, 2009; PHAN; HAES, 2019).

Isto só é possível por causa do tamanho das partículas. Quando o tamanho das partículas é reduzido, a barreira de energia anisotrópica magnética de um estado de *spin-up* para o estado de *spin-down* do ímã é proporcional ao produto da constante anisotrópica magnética e o volume do ímã. Enquanto os materiais macro ou microscópicos têm energias anisotrópicas magnéticas que são muito maiores que a energia térmica, a energia térmica da nanopartícula é suficiente para inverter prontamente a direção do spin magnético. Esta diminuição de tamanho é denominada como tamanho crítico (JUN; SEO; CHEON, 2008).

Quando as partículas atingem este tamanho ou abaixo dele é energeticamente favorável para remover as paredes do domínio tornando-se assim, partícula num único domínio magnetizado (também chamado de monodomínio). Mas isto depende de vários fatores, como a magnetização de saturação e a forma do particulado (BLUNDELL, 2001; MOSKOWITZ, 2002; UMUT, 2013).

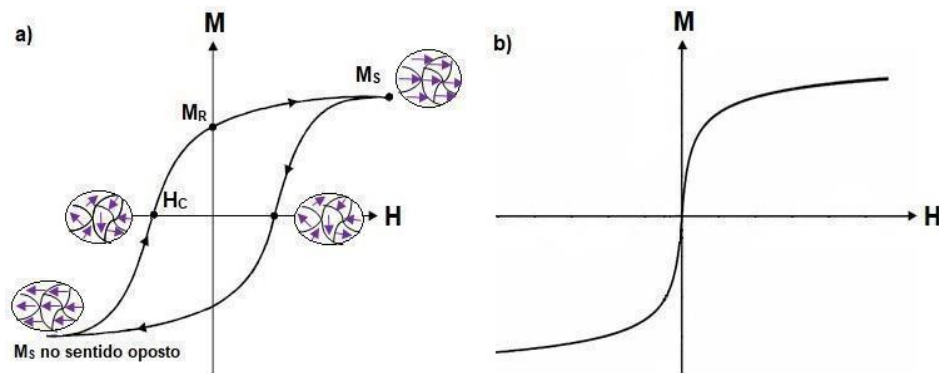
Partículas em monodomínio são uniformemente magnetizadas até atingir sua magnetização de saturação na qual, denotam-se um valor de suscetibilidade muito maior que para o paramagnetismo comum (MOSKOWITZ, 2002). A magnetização de uma pequena partícula ferromagnética ou ferrimagnética de monodomínio (como o ferro, cobalto e óxido de ferro) é frequentemente limitada a ficar paralela ou antiparalela em relação a uma direção particular e apresenta um comportamento magnético permanente que desaparece para as partículas com diâmetros menores do que aproximadamente 50 nm (BLUNDELL, 2001; CALLISTER Jr; RETHWISCH, 2016). Além disso, para partículas extremamente pequenas (< 2 nm), o contato próximo das partículas afeta a força da interação com sua vizinhança imediatamente, ou seja, os efeitos quânticos começam a aparecer (ASLIBEIKI, KAMELI, SALAMATI, 2012; CALLISTER Jr; RETHWISCH, 2016).

Se as partículas no sistema superparamagnético tiverem uma variedade de tamanhos, elas se 'bloquearão' em diferentes temperaturas (também chamada de temperatura de bloqueio) ou seja, os momentos magnéticos parecerão congelados conforme alteração da temperatura. Assim, a obtenção das dimensões das nanopartículas é necessária para determinar as propriedades físicas e químicas reproduzíveis de metais em nanoescala e óxidos metálicos (BLUNDELL, 2001; GUIMARÃES, 2009; PHAN, HAES, 2019).

Para magnetita, a melhor estimativa para o tamanho de transição é de cerca de 80 nm, ou seja, em tamanhos maiores apresenta a propriedade ferrimagnética, entretanto, em nanoestruturado após atingir o tamanho crítico, é uma nanopartícula superparamagnética (CALLISTER Jr; RETHWISCH, 2016; MOSKOWITZ, 2002).

As NPMs não apresentam ciclo de histerese, que é um processo característico de materiais ferromagnéticos que mantém uma memória de um campo aplicado mesmo depois de removido. As medidas de magnetização são realizadas a partir de um campo magnético alternado, ou seja, com variações de frequências, o resultado será um gráfico denominado como ciclo de histerese conforme figura 2.1a.

FIGURA 2.1 – Exemplos de curvas de histerese de **M versus H** correspondente a **a)** ferromagnetismo em que **M_s** é referente a magnetização de saturação, **M_R** a magnetização remanente e **H_c** a coercividade e **b)** superparamagnetismo.



Fonte: Adaptada de ARAUJO, 2009.

Como demonstrado na figura 2.1a, é possível perceber que nos materiais ferromagnéticos, cada partícula possui multidomínios que giram ao longo do processo de magnetização e desmagnetização. Deste modo, há uma liberação de energia para obter uma transferência de calor suficiente para ser dissipada. Entretanto, nos materiais superparamagnéticos, os monodomínios também giram ao longo do processo de magnetização e desmagnetização, porém como explicado anteriormente, não há magnetização na ausência de um campo aplicado e, isto é possível verificar pela ausência do ciclo de histerese como é demonstrado na figura 2.1b.

O utilização de ferrofluido para uso em hipertermia para tratamento de câncer é atribuído a sua propriedade superparamagnética. Através da rotação das partículas superparamagnéticas com um campo magnético aplicado variando a sua frequência, a curva de magnetização é completamente reversível ocasionando a liberação de calor nas células resultando na morte de células cancerígenas com isso, o superparamagnetismo é tecnologicamente importante (ITO et al., 2005).

2.2 Nanopartículas Magnéticas

A nanotecnologia possui uma vasta área de aplicações, por utilizar diferentes materiais com diversas aplicações numa escala nanométrica (até 100 nm = 10^{-9} m). Com estes novos estudos, as propriedades físicas dessas partículas diferem daquelas que são estudadas num tamanho normal ou macroscópico com a mesma composição química. Atualmente, com as diversidades em técnicas experimentais, é possível produzir, caracterizar e utilizar partículas deste tamanho para possíveis aplicações em produtos estéticos, eletrônicos, aplicações industriais e na área da biomedicina como medicamentos em radiodiagnóstico, imagem, entrega de fármacos e terapia.

Em 1960, Feynman já estudava sobre um futuro de miniaturização extrema, e mostrava os benefícios com as descobertas que seria possível com a produção e aplicações de materiais em escalas moleculares e atômicas (FEYNMAN, 1960).

É observado que materiais em escala nanométrica apresentam propriedades diferentes quando em escala macroscópica como por exemplo, nos sistemas nanomagnéticos que apresentam diversas propriedades físicas interessantes, como superparamagnetismo, tunelamento eletrônico, comportamentos do tipo vidro de spin, interações críticas e entre outros, que apresentam estas características investigadas pela área de magnetismo e física do estado sólido para analisar as razões as quais as propriedades são específicas em determinado tamanho, estrutura e morfologia. Aliás, há diversas aplicações em biosistemas, meio ambiente, biotecnologia, medicina em que se emprega este tipo de nanopartícula com materiais orgânicos biocompatíveis (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2015).

As partículas em escala nanométrica têm características relacionadas às propriedades magnéticas como uma estrutura do espectro de energia eletrônica

definido por um maior espaçamento entre os níveis e, vários átomos de superfície que possuem uma simetria local diferente e assim, uma anisotropia magnética de valor diferente do volume, essa modificação envolve variações na densidade de estados no nível de Fermi e, portanto, nas propriedades magnéticas intrínsecas dos materiais. Sendo assim, a estrutura eletrônica das nanopartículas também é ajustável pela ligação com diferentes tipos de moléculas (GRANDE, 2007).

Nanopartículas magnéticas são estudadas ao longo das últimas décadas devido ao seu uso potencial em diversas áreas (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2015). São formadas por elementos magnéticos como o ferro, cobalto, níquel e seus óxidos e quando empregadas são constituídas por um núcleo magnético, que pode ser envolvido por uma camada polimérica (principalmente para aplicações biomédicas) com sítios seletivos para íons ou moléculas. Além disso, podem também ser materiais híbridos como orgânico-inorgânico com algum agente de derivatização, que promove a compatibilização química entres os componentes por intermédio de pontes de hidrogênio, interações eletrostáticas ou por ligações covalentes na interface inorgânica/orgânica para aproveitar das propriedades magnéticas do composto inorgânico (LI et al., 2013).

Na seleção do núcleo magnético, são levados em conta alguns pontos importantes. Primeiramente, o núcleo magnético deve ser cristalino e menor que o tamanho crítico, de modo a consistir em apenas um domínio magnético, pois isso assegura o comportamento superparamagnético para a nanopartícula. O segundo ponto está associado com a distribuição de tamanho dos núcleos magnéticos, que devem ser o menor possível. E por último, todos os núcleos magnéticos do material em questão devem ter uma forma única e uniforme devido às propriedades magnéticas e físico-químicas que dependem fortemente do tamanho e da forma dos núcleos magnéticos (UMUT, 2013).

Como foi falado anteriormente, suas características magnéticas são diferentes em nanoescala, um exemplo sobre essa diferença é em relação a sua área de superfície específica, conforme o tamanho da partícula diminui mais impacta nas propriedades da superfície pois, a área de superfície torna-se maior com a diminuição do tamanho das partículas. Características magnéticas como magnetização de saturação (máxima magnetização possível) aumentam proporcionalmente com a diminuição do tamanho da substância magnética (GUBIN, 2009).

Depois que as nanopartículas são formadas, a sua estabilidade é definida em termos da propriedade dependente de tamanho específico que é explorada em determinadas aplicações (PHAN; HAES, 2019). Em virtude da redução de tamanho, a simetria de translação na célula unitária é rompida, que induz à redução do número de coordenação. Há também uma modificação nas propriedades químicas das nanoestruturas por causa do aspecto de átomos de superfície superiores (ASLIBEIKI; KAMELI; EHSANI, 2016).

Ainda assim, algumas diferenças são evidentes e, o fato de que as dimensões dos nanoestruturados são comparáveis a comprimentos típicos tal como o tamanho limite de domínios magnéticos. Desta forma, é possível observar algumas diferenças nas propriedades magnéticas, como por exemplo comportamento dinâmico, parâmetros magnéticos, interações magnéticas, transições críticas, anisotropia magnética e domínios magnéticos (ASLIBEIKI; KAMELI; EHSANI, 2016).

Alguns elementos são mais adequados para formar o núcleo magnético, como os metais de transição como ferro, níquel, cobalto e manganês, entretanto eles oxidam muito rápido (caso não tenha precaução) ainda na etapa de síntese e também são instáveis. Apesar disso, oferecem altos valores de magnetização e por isso os compostos de óxido de metal de transição, são estáveis e têm magnetizações aceitáveis que geralmente são introduzidos em aplicações biomédicas (UMUT, 2013).

Neste trabalho, o foco será sobre nanopartículas de óxido de ferro, que também são chamadas de ferritas, que será explanado nos próximos tópicos.

2.3 Óxidos de Ferro

Existem vários óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro conhecidos e são classificados conforme sua composição, ou seja, são compostos por ferro férrico, ferroso ou férrico e ferroso. Os compostos de óxido são mais atrativos por conta da sua vasta aplicação em áreas como biomedicina, geologia, química industrial e dentre outros (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Os óxidos de ferro são compostos que podem ser encontrados na natureza como também sintetizados no laboratório. Por ser um material versátil para produção, este tipo de óxido é de interesse multidisciplinar para vários campos de pesquisas. Como falado anteriormente, há diversos tipos de óxidos, neste

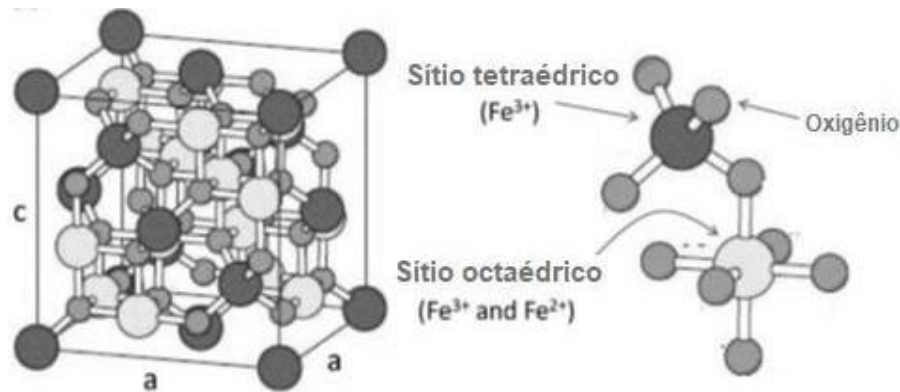
trabalho serão apresentados os mais conhecidos que são hematita, maghemita e magnetita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou óxido férrico é o óxido de ferro mais antigo conhecido, naturalmente encontrado em rochas e solos e é identificado com coloração avermelhada. É formada pelo cátion Fe(III) e possui uma estrutura cristalina romboédrica hexagonal estável. Muitas vezes, a hematita é o resultado de tratamentos térmicos de outros óxidos de ferro, como no caso da maghemita ou magnetita. Geralmente, sua propriedade magnética é fracamente ferromagnética ou antiferromagnética. É um pigmento importante e um mineral valioso e o principal constituinte das chamadas formações ferríferas bandadas (rochas sedimentares químicas) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um mineral castanho-avermelhado isoestrutural juntamente com a magnetita. Tem a estrutura cúbica ou tetragonal e como a hematita, também é formada por Fe(III) e pode ser um produto de aquecimento de outros óxidos de ferro como por exemplo da magnetita. É um óxido ferrimagnético a temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho das partículas e dos efeitos de superfície, quando está em tamanho menores que 10 nm pode apresentar propriedade magnética superparamagnética (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A magnetita (Fe_3O_4) é um composto mineral ferrimagnético preto composto pelos cátions Fe(II) e Fe(III) que também é chamada de ferrita ferrosa. Forma uma estrutura cristalina espinélica cúbica inversa com o oxigênio formando um envoltório fechado cúbico de face centrada (CFC). Como é composta por ferro bivalente e trivalente, é descrita com ânions de oxigênio e com os cátions em dois diferentes sítios cristalográficos. Formada por sítios tetraédricos e sítios octaédricos que são distribuídos entre Fe(II) e Fe(III), em que os íons trivalentes ocupam sítios tetraédricos e octaédricos e os íons bivalentes ocupam os sítios octaédricos (HILL; CRAIG; GIBBS, 1979). A estrutura consiste em camadas octaédricas e tetraédricas/octaédricas mistas empilhadas ao longo do arranjo cúbico (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), esta estrutura pode ser ilustrada conforme a figura 2.2.

FIGURA 2.2 – Representação da estrutura cristalina da magnetita e ao lado direito ampliação e identificação dos sítios tetraédrico e octaédrico juntamente com os átomos de oxigênio. Os parâmetros de rede **a** no plano (001) e **c** na direção perpendicular são idênticos em condições de equilíbrio, mas diferem para sistemas tetragonais.



Fonte: Adaptada de TEIXEIRA et al., 2012; FRIÁK; SCHINDLMAYR; SCHEFFLER, 2007.

Há um grande interesse na magnetita por possuir uma vasta aplicação em áreas como eletrônica, industrial e principalmente biomédica em razão de ser encontrado em organismos biológicos. Inclusive, a magnetita pode ser encontrada nos dentes de alguns moluscos, como também é encontrada em abelhas, pombos-correios (no crânio) e particularmente, em bactérias magnetotáticas e algas. Em todos esses organismos (exceto os moluscos), a magnetita pode servir como um dispositivo de navegação, em que é possível especular que um dispositivo direcional semelhante pode ser encontrado em humanos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Como a magnetita, a maghemita, a magnetita tem as propriedades magnéticas dependentes do seu tamanho, apresentando comportamento superparamagnético quando em nanoestruturado. Ao decorrer do texto, serão explicadas como algumas propriedades estruturais e magnéticas são modificadas à medida em que sua partícula está em nanoescala.

2.3.1 Ferritas tipo MFe_2O_4

As ferritas do tipo espinélico são representadas quimicamente como MFe_2O_4 em que M representa um metal de transição bivalente, pertencente a um grupo de elementos associados ao ferro (o próprio ferro, manganês, cobalto, níquel, cobre, zinco, etc.). Como anteriormente explicado, a magnetita é um ferrita ferrosa

pois, possui a composição química representada como FeOFe_2O_3 e supostamente todas as ferritas também são representadas como MFe_2O_3 ou $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$.

A estrutura cristalina das ferritas, são como as magnetitas, porém os sítios octaédricos são distribuídos entre $\text{M}(\text{II})$ e $\text{Fe}(\text{III})$. Também são ferrimagnéticas, entretanto, sua propriedade magnética é dependente do metal de transição ao qual a ferrita está relacionada.

E em alguns casos, as magnetitas podem também ser dopadas por elementos conhecidos como terras raras (TR) que têm característica significativa de grande momento magnético com alta anisotropia magneto-cristalina e forte coercividade que tornaram-se foco das pesquisas de materiais magnéticos por ser um potencial dopante (HUAN et al., 2012).

Entretanto, diferente da representação química apresentada pelas ferritas, além de serem compostas por metal bivalente e ferro trivalente, num dos sítios localizados pelo $\text{Fe}(\text{III})$ o dopante deverá estar situado num dos sítios tetraédricos e/ou octaédricos, já que os TR possuem uma característica mais comum no estado trivalente (por ser mais estável termodinamicamente). Então, sua composição química seria representada como $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{2-n}\text{O}_4:\text{TR}^{\text{III}}_n$, em que o n é a quantidade estequiométrica determinada pela quantidade do dopante TR. Este tipo de dopante também pode ser aplicado para ferritas em geral que dependerá da reação química e do método utilizado para produção (HUAN et al., 2012).

O outro elemento químico usado como possível dopante é o háfnio (Hf), devido às suas recentes pesquisas na área biomédica. O Hf é um elemento que possui elétrons desemparelhados, e pode ser representado por até três estruturas polimórficas, monoclinica em temperaturas mais brandas, tetragonal em aproximadamente 1730°C e ortorrômbica a partir de 2600°C e, seus compostos costumam apresentar um comportamento diamagnético. É um material com características similares ao zircônio devido às propriedades atômicas serem bem semelhantes entre eles (ELINSON; PETROV, 1969). Além disso, pode apresentar propriedades únicas como uma excelente resistência à corrosão em ambientes agressivos e uma grande seção de choque de captura para nêutrons o que é de grande importância para aplicações radiométricas (NIELSEN, 2004).

Apresentado informações sobre os tipos de ferritas e seus respectivos dopantes que são utilizados neste trabalho, a seguir será explicado sobre nanopartículas do tipo MFe_2O_4 .

2.3.2 Nanopartículas tipo MFe_2O_4

Nas últimas décadas as ferritas em escala nanométrica mostraram perspectivas promissoras devido a suas propriedades físicas serem fortemente dependentes do seu tamanho e forma. As propriedades físicas destas partículas são muito diferentes daquelas observadas em um sólido de tamanho normal ou macroscópico com a mesma composição química (GRANDE, 2007).

As magnetitas apresentam comportamento ferrimagnético quando em partículas maiores, porém quando as partículas estão em nanoescala identifica-se o comportamento superparamagnético. Outras diferenças como comportamento dinâmico, parâmetros magnéticos, interações magnéticas, transições críticas, anisotropia magnética e domínios magnéticos são observadas nas propriedades magnéticas destas nanopartículas que devido à redução de tamanho, a simetria de translação na célula unitária é quebrada, o que leva à redução do número de coordenação resultando em comprimentos característicos como o tamanho limite dos domínios magnéticos (monodomínios magnéticos) (ASLIBEIKI; KAMELI; EHSANI, 2016; GRANDE, 2007).

Hergt et al. estudaram as propriedades estruturais e magnéticas da magnetita (Fe_3O_4) em relação à aplicação para hipertermia e relataram que o efeito de aquecimento depende fortemente das propriedades magnéticas das partículas que podem variar consideravelmente para diferentes amostras, dependendo do tamanho da partícula e da microestrutura. Em particular, a transição do comportamento ferrimagnético para superparamagnético causa mudanças no mecanismo de perda e, conseqüentemente, no efeito de aquecimento (HERGT et al., 1998).

Além disso, as NPMs são viáveis para o uso de hipertermia, pois não apresenta toxicidade em células aplicadas ou não a um campo de radiofrequência por 24 horas, e não são encontradas diferenças significativas entre os efeitos citotóxicos produzidos por ambos os métodos de aquecimento a não ser pela própria citotoxicidade do aquecimento mediada por ferrocólóide que deve ser atribuída aos efeitos do próprio calor (CHAN; KIRPOTIN; BUNN JR, 1993).

Shinkai et al. também aplicaram magnetitas em células de glioma e concluíram que pode-se aquecer um tumor de mais de 80 μ L de volume a acima de 42°C, pois todas as células morrem após irradiação de 40 min devido ao efeito

hipertérmico, comprovando assim a aplicabilidade das magnetitas em tratamentos auxiliares de câncer (SHINKAI et al., 1996).

Mudando de cátion metálico, como as ferritas de níquel (NiFe_2O_4) por exemplo, que exibem uma variedade em propriedades magnéticas que divergem em diferentes escalas e, estão ganhando interesse significativo, pois estas propriedades podem ser vantajosas numa infinidade de aplicações, desde sensor nas ciências biomédicas como também agente para atividade catalisadora. Afkhami et al. produziram um sensor voltamétrico ultrasensível para determinação simultânea de fármacos em amostras farmacêuticas e fluidos biológicos a partir da combinação do grafeno com o nanocomposto de NiFe_2O_4 (AFKHAMI et al., 2014).

Devido a estas propriedades, nanocompostos de ferritas também podem ser aplicadas em atividade catalisadoras. A junção entre os nanoestruturados de NiFe_2O_4 e nanotubos de carbono demonstraram atividade fotocatalítica altamente eficiente e aprimorada em relação ao poluente alvo, ou seja, o híbrido destas nanopartículas produziu uma descoloração rápida no tratamento de água, provando ser uma aplicação promissora no tratamento de águas residuais em larga escala. Em razão desta hibridização que pode ser recuperada convenientemente usando um ímã externo, sendo um processo rápido e de baixo custo (ZHU et al., 2015).

A partir de ferritas, nanossondas de imagem molecular ultrasensíveis podem ser produzidas para a detecção de objetos biológicos. Lee et al. produziram nanossondas de MFe_2O_4 (M= Mn, Fe, Co ou Ni) quando conjugadas com anticorpos, mostraram maior sensibilidade de imagem por ressonância magnética para a detecção de marcadores de câncer em comparação com as sondas disponíveis atualmente. Além disso, visualizaram pequenos tumores implantados em cobaias e perceberam que essas sondas moleculares apresentaram alto desempenho e aumentaram a capacidade de visualizar outros eventos biológicos essenciais para o diagnóstico e a terapia (LEE et al., 2007).

Já com a utilização de dopantes TR nas ferritas nanoparticuladas, também pode influenciar nas propriedades ópticas do composto, já que no campo da nanotermometria óptica utiliza-se a luminescência de íons lantanídeos para aplicações em sensoriamento térmico em nanoescala. Pois, a diferente relação de dependência entre temperatura e o metal central na emissão, num único composto,

permite que o material seja ideal em termômetros luminescentes (SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019; XIMENDES et al., 2019).

Em 2012, Huan et al. produziram magnetitas dopadas com dois tipos de lantanídeos, e observaram que as quantidades de dopantes afetavam a estrutura, morfologia e propriedades fotoluminescentes e magnéticas. Além disso, o aumento de dopagem nas nanopartículas de Fe_3O_4 resultou numa anisotropia de mudança de forma, que pode afetar sua coercividade e magnetização de saturação, resultando no aumento da magnetização de saturação, o que concluíram que as nanoesferas produzidas tinham aplicações potenciais em drogas biológicas direcionadas (HUAN et al., 2012).

Como citado anteriormente, o Hf tem propriedades importantes que podem ser aproveitadas como dopante nas magnetitas. Maggiorella et al. produziram nanopartículas de óxido de háfnio que foram projetadas para se concentrarem em células tumorais para atingir o depósito de dose de alta energia intracelular o que eliminaria possíveis riscos potenciais à saúde com esta nova abordagem na radioterapia (MAGGIORELLA et al., 2012).

Sendo assim, a utilização de dopantes nestas nanopartículas apresenta uma variedade de aplicações principalmente na biomedicina que são importantes serem estudadas e sintetizadas para que se tenha uma diversidade de materiais com uma melhor qualidade.

2.4 Interações Hiperfinas

O átomo é composto por elétrons que interagem com momentos magnéticos do núcleo gerando interação nuclear com campo eletrônico, e em movimento afetam os momentos magnéticos nucleares resultando num campo magnético (AMARAL; LAPOLLI, 2014; GUIMARÃES, 2009). As interações entre os momentos nucleares com campos eletromagnéticos (gerados por elétrons e íons) externos ao núcleo são chamadas de interações hiperfinas (WICHERT, 1999).

A Hamiltoniana de interação hiperfina pode ser descrita por duas componentes, uma elétrica e outra magnética. Um cálculo Hamiltoniano (H_{hf}) descreve a mudança de energia dos estados nucleares por esta interação, que está associada a interações elétricas e magnéticas entre os núcleos e elétrons:

$$H_{hf} = H_{el} + H_{mag} \quad (2.1)$$

A componente elétrica (H_{el}) está relacionada com a interação entre o gradiente de campo elétrico (GCE) e o momento de quadrupolo elétrico nuclear que pode fornecer informações da simetria do sítio onde se encontra o núcleo de prova (substitucional ou intersticial) e a densidade de cargas ao seu redor. Enquanto a componente magnética (H_{mag}) está associada ao momento de dipolo magnético nuclear, gerada pelo movimento dos elétrons ao redor do núcleo e é a principal interação hiperfina em materiais magnéticos logo que, a interação elétrica é menor nestes materiais (GUIMARÃES, 2009).

Com isso, esta técnica é uma ferramenta poderosa para fornecer informações sobre estrutura local do material, os átomos em diferentes sítios cristalográficos podem ser identificados e as cargas elétricas nos fornecem informações sobre o material magnético em estudo, em relação ao seu núcleo e suas interações com átomos adjacentes como, campo hiperfino magnético, ligação química, estrutura cristalina e entre outros. A ordem ferromagnética e ferrimagnética em nanoparticulados podem ser verificados medindo a interação dipolo magnética e quadrupolo elétrico combinadas (AMARAL; LAPOLLI, 2014; GUIMARÃES, 2009).

2.4.1 Interação hiperfina elétrica

Esta interação está relacionada com a distribuição de cargas elétricas ao redor do núcleo, que forma um potencial que interage com a distribuição de cargas nucleares, formando uma energia de interação. A partir desta energia é possível obter informações da interação quadrupolar, que resulta no momento de quadrupolo elétrico de interações com o núcleo de prova, e conseqüentemente o gradiente de campo elétrico.

A distribuição de cargas ao redor do núcleo é caracterizada por uma densidade submetida a um potencial elétrico que é calculado através de uma integral sobre o volume ocupado pelas cargas:

$$W = \int \rho(r)V(r)dv \quad (2.2)$$

onde W é a energia eletrostática do núcleo, $\rho(r)$ é a densidade de carga nuclear e $V(r)$ é o potencial elétrico.

Assim, o potencial $V(r)$ é expandido numa série de Taylor ao redor da origem e cada termo resultante desta expansão gera uma equação relacionada à energia eletrostática do núcleo:

$$W = W_0 + W_1 + W_2 + \dots \quad (2.3)$$

Neste ponto é definido somente estes três termos, por causa da sua relevância para este trabalho. Onde W_0 é a energia eletrostática do núcleo associada a uma carga pontual; W_1 é a energia relacionada à interação entre o campo elétrico e o momento de dipolo elétrico nuclear e, resulta em zero, pois há coincidência entre centro de massa e o centro de carga; e W_2 é a energia correspondente da interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear com o GCE que é formado por cargas ao seu redor.

O GCE é um tensor criado pela distribuição de cargas ao redor no núcleo. Desta forma, o gradiente de campo elétrico pode ser representado através da notação V_{ij} (tensor 3x3) da segunda derivada espacial do potencial elétrico, que resultará na primeira derivada das componentes do campo elétrico, porém com sinal negativo:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = -\frac{\partial E_j}{\partial x_i} \quad (2.4)$$

Assim, considerando $x_i, x_j = x, y, z$, eixos principais da matriz do tensor GCE (V_{ij}), três componentes não nulas (V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}) e não independentes, pois, obedece a equação de Laplace na região onde a densidade de carga é nula ($\nabla^2 V = 0$). Deste modo, o GCE é definido por dois fatores, um é a sua componente, que considera que duas destas componentes são independentes, determinando a maior dentre elas (V_{zz}) e, o parâmetro de assimetria (η) que considera também as outras duas componentes V_{xx} e V_{yy} , em que varia entre 0 e 1 e mede o quanto o GCE pode se desviar da simetria axial e, é definido como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.5)$$

Diante disso, a Hamiltoniana da interação elétrica pode ser definida em função de V_{ij} e η :

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (2.6)$$

onde Q é o momento de quadrupolo nuclear, I é o momento angular do spin do núcleo e suas componentes eq é o GCE, $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)$.

Os autovalores da Hamiltoniana na equação 2.6 correspondem às mudanças de energia do quadrupolo elétrico (E_m). Em que suas componentes resultam em $V_{xx} = V_{yy}$ ou seja, o gradiente de campo axialmente simétrico ($\eta = 0$):

$$E_m = [3m^2 - I(I + 1)] \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \quad (2.7)$$

A diferença de energia entre os dois subníveis (m, m') é:

$$\Delta E_m = \hbar\omega = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} 3|m^2 - m'^2| \quad (2.8)$$

A equação 2.8 pode ser abreviada e mostra que $\Delta E(m - m')$ pode fornecer frequências de precessão do spin $\left(\omega = \frac{\Delta E}{\hbar}\right)$, escrita da seguinte maneira:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (2.9)$$

Deste modo, o valor da menor frequência pode ser determinado como, $\omega_0 = 6\omega_Q$ para um spin semi-inteiro ou $\omega_0 = 3\omega_Q$ para um spin inteiro, portanto as frequências de transição são $\omega_0 = \omega_1$, $\omega_2 = 2\omega_0$ e $\omega_3 = 3\omega_0$ e assim por diante, logo que as frequências são múltiplas da menor frequência. Para o caso de um gradiente de campo elétrico não axialmente simétrico, os autovalores da equação 2.6 devem ser determinados numericamente na maioria dos casos

(WICHERT, 1999). Sendo assim, a frequência de interação quadrupolar, frequência independente do spin, pode ser definida por:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (2.10)$$

Desta maneira, o GCE (V_{zz}) contribui nos núcleos dos materiais sólidos através das cargas iônicas dos elétrons do átomo pai e, em materiais metálicos e semicondutores através também dos elétrons de condução. Com isso, podemos concluir que a interação hiperfina elétrica em materiais magnéticos têm um valor menor em ordem de grandeza que a interação hiperfina magnética, que será discutido mais adiante (WICHERT, 1999).

2.4.2 Interação hiperfina magnética

Esta interação é referente ao momento de dipolo magnético nuclear $\vec{\mu} = \mu_N g_N \vec{I}$ (μ_N é o magnéton nuclear, equivalente ao magnéton de Bohr, g_N é o fator g nuclear e \vec{I} é o momento angular total do núcleo), os momentos magnéticos de spin e orbital dos elétrons que interagem com um campo magnético gerado pelos elétrons em movimento ao redor do núcleo:

$$H_{mag} = \vec{\mu} \cdot \vec{B}_{hf} \quad (2.11)$$

Esta equação vem de uma expressão geral da interação entre o magnetismo nuclear e a densidade de corrente eletrônica.

O termo \vec{B}_{hf} refere-se ao campo magnético hiperfino e, num átomo livre, existem diferentes contribuições para o campo hiperfino que são em virtude da distribuição dos spins dos elétrons fora dos núcleos, do momento orbital dos elétrons e da densidade de spin dos elétrons s na região do núcleo (GUIMARÃES, 2009).

O momento angular de spin e momento orbital contribuem para o momento de dipolo magnético do elétron no átomo e as contribuições ao campo hiperfino que são geradas a partir dos momentos dipolares magnéticos dos elétrons e podem ser formuladas:

$$\vec{B}_{hf} = \vec{B}_{hf}^o + \vec{B}_{hf}^d + \vec{B}_{hf}^c \quad (2.12)$$

Estes termos correspondem às contribuições orbital (\vec{B}_{hf}^o), dipolar (\vec{B}_{hf}^d) e, contato de Fermi (\vec{B}_{hf}^c) que são discutidos a seguir.

2.4.2.1 Contribuição orbital (\vec{B}_{hf}^o)

Através da teoria clássica, a contribuição orbital para o campo hiperfino total pode ser atribuída como um campo magnético no núcleo que é gerado devido a corrente dos elétrons que orbitam em torno do núcleo e, tem origem no momento angular L da camada incompleta. E, sua principal contribuição para \vec{B}_{hf} em átomos livres vem do momento angular orbital para íons em estados com elétrons desemparelhados (com exceção os elétrons desemparelhados do estado S, pois não há contribuição para o momento magnético). Para camadas fechadas, essa contribuição desaparece (TORUMBA, 2006).

A fórmula do operador da contribuição orbital pode ser derivada da lei de Biot-Savart:

$$\vec{B}_{hf}^o = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{-e\vec{r} \times \vec{v}}{r^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{-e\vec{r} \times m\vec{v}}{mr^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e\hbar\vec{L}}{mr^3} = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\vec{L}}{r^3} \quad (2.13)$$

Desta forma, o campo produzido por um elétron de massa m movendo-se com a velocidade v no raio r resulta num campo hiperfino magnético com a substituição na equação pelo magnéton de Bohr, descrita por:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.14)$$

O campo hiperfino é escrito em termos de S e L , ou de momento angular total $J = S + L$, tratando-se de um átomo livre ou molécula com vários elétrons. Com isso, a hamiltoniana da interação hiperfina magnética total pode ser definida:

$$H_{hf} = AI \cdot J \quad (2.15)$$

Em que I é um operador de momento angular do núcleo, J é um momento angular do íon enquanto, A é um tensor hiperfino e quando for um valor, é chamado de constante de interação hiperfina (GUIMARÃES, 2009; BLUNDELL, 2001).

2.4.2.2 Contribuição dipolar (\vec{B}_{hf}^d)

A contribuição dipolar surge da interação entre o spin do íon e o momento magnético nuclear e é gerada pelo momento magnético intrínseco dos elétrons. E pode ser expressa como:

$$\vec{B}_{hf}^d = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{\mu}_s - 3(\vec{\mu}_s \cdot \vec{e}_r)\vec{e}_r}{r^3} \quad (2.16)$$

sendo μ_0 a permeabilidade do vácuo, $\vec{\mu}_s$ é o momento de dipolo magnético que é representado por $\vec{\mu}_s = \mu_B g_S \vec{S}$ que está associado a um spin intrínseco de um elétron à distância r .

Se considerar um elétron como um ímã em barra, o campo magnético gerado por esses ímãs no núcleo representa a contribuição dipolar. Entretanto, esta contribuição desaparece para uma distribuição de spin com simetria cúbica (ou superior) (TORUMBA, 2006).

2.4.2.3 Contribuição contato de Fermi (\vec{B}_{hf}^c)

A contribuição do contato de Fermi é formada através da polarização dos elétrons na posição do núcleo e da polarização de elétrons de banda, cujas funções de onda se sobrepõem ao núcleo. Essa polarização é devida a elétrons não emparelhados nos orbitais D ou F que fornece um desequilíbrio na densidade de rotação no núcleo por conta, da diferença na interação entre o elétron não emparelhado com os elétrons S .

Esta contribuição é para casos quando os elétrons têm uma densidade não nula em $r = 0$, como os elétrons s e elétrons $p_{\frac{1}{2}}$ nos átomos pesados (têm uma probabilidade diferente de zero de estar no núcleo) que é proporcional a $|\psi(0)|^2$. A densidade de magnetização M (momento dipolar por unidade de volume) ao redor do núcleo por elétrons s e núcleo $r = 0$ é:

$$\vec{M} = \vec{\mu}_S |\psi(0)|^2 \quad (2.17)$$

$$\vec{M}(0) = -g_S \mu_B \vec{S} |\psi(0)|^2 \quad (2.18)$$

Como a magnetização dá origem a um campo em $r = 0$, então:

$$\vec{B}(0) = \vec{H}(0) + 4\pi \vec{M}(0) \quad (2.19)$$

Considerando uma pequena esfera ao redor do núcleo, a magnetização nessa região dá origem a um $\vec{H}(0)$ finito devido ao spin eletrônico, assim definido:

$$\vec{H}(0) = -\frac{4\pi}{3} \vec{M}(0) \quad (2.20)$$

Sendo assim,

$$\vec{B}(0) = \frac{8\pi}{3} \vec{M}(0) \quad (2.21)$$

Utilizando a equação 2.16 e considerando $g_S = 2$, pois o momento angular do spin é duas vezes mais eficaz na produção de um momento magnético e $|\psi(0)|^2 = \frac{1}{\langle r^3 \rangle}$. Isso pode ser expresso formalmente como:

$$\vec{B}_{hf}^c = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} 2\mu_B \frac{\vec{S}}{\langle r^3 \rangle} \quad (2.22)$$

Desta forma, os elétrons das camadas fechadas com spin para cima são atraídos pela camada incompleta em decorrência da interação de troca, que acarreta diferentes densidades de elétrons de spin *up* e spin *down* no volume ocupado do núcleo (TORUMBA, 2006; GUIMARÃES, 2009).

2.5 Correlação Angular Gama-Gama

O átomo com o núcleo em estado excitado passa por decaimentos radioativos até que encontre a estabilidade, uma das formas do átomo se estabilizar é através do decaimento alfa, beta e gama, sendo que este último pode acontecer em cascatas até que o átomo esteja estável. Numa sucessão de raios gama, é esperado que as direções em que o primeiro raio gama é emitido tenha relação

com a direção com os raios gama subsequentes. Esta correlação pode atribuir as propriedades multipolar elétrica ou magnética da radiação e do momento angular dos níveis nucleares envolvidos (GOERTZEL, 1946).

Em 1940, Dunworth sugeriu que podia ter alguma correlação entre as direções de emissão de dois raios gama sucessivos emitidos por um núcleo (DUNWORTH, 1940). Nesse mesmo ano, Hamilton investigou a ideia de que os raios gama emitidos sucessivamente em um decaimento nuclear não são emitidos em direções aleatórias em relação ao outro e, na mesma década Brady e Deutsch fizeram a comprovação experimental da correlação angular (HAMILTON, 1940; BRADY; DEVTSCH, 1950).

Deste modo, a existência de correlação angular entre os raios gama pode relacionar a conservação do momento angular em relação ao decaimento nuclear e, coloca restrições à direção na qual o raio gama é emitido, relacionado à direção do spin nuclear. Uma comparação entre teoria e prática verificaria a atribuição de valores de spin e a multipolaridade da radiação e também permitiria uma estimativa da divisão hiperfina da estrutura do estado intermediário (GOERTZEL, 1946).

Goertzel analisou os efeitos da perturbação do núcleo no nível intermediário pela interação através de seu momento magnético com sua camada eletrônica. A interação responsável conhecida pela estrutura hiperfina nos espectros atômicos e também com os campos magnéticos aplicados, pôde explicar a razão da não perturbação do sistema para correlacionar os fótons (GOERTZEL, 1946). Mais adiante, neste capítulo será explicado com mais detalhes e distinções entre o sistema perturbado do sistema não perturbado.

2.5.1 Correlação angular gama-gama não perturbada

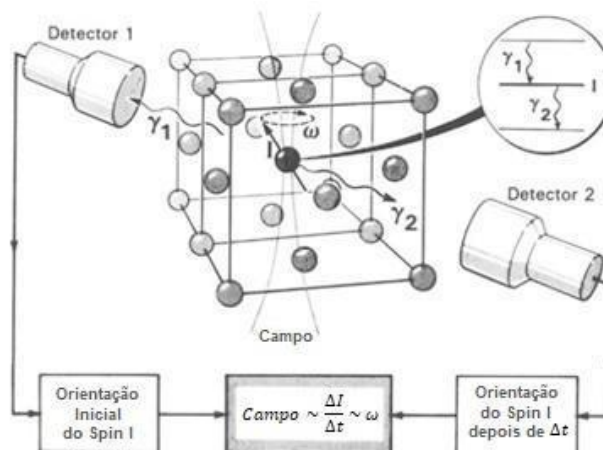
No decaimento nuclear, os raios gama carregam informações sobre o momento angular do núcleo radioativo de origem, em que o momento angular é conservado. Esta conservação implica na direção em que os raios gama são emitidos relacionando com a direção do spin nuclear. Devido também a conservação do momento angular, em temperaturas muito baixas, e com a influência de um gradiente de campo elétrico ou um campo magnético, os spins são orientados por causa da interação quadrupolar elétrica ou dipolar magnética que

ocasiona diferentes energias. Com isso, os raios gama serão isotrópicos (HEMMINGSEN; SAS; DANIELSEN, 2004).

A correlação angular gama-gama não perturbada avalia os campos eletromagnéticos existentes no interior de uma rede cristalina que interagem com os momentos nucleares elétrico e magnético de um isótopo-sonda introduzido no material, ou seja, este tipo de espectroscopia determina os campos internos pertinentes às interações hiperfinas do material em estudo que são provenientes das cargas e spins de átomos da vizinhança próxima ao isótopo-sonda (SAITOVITCH; SILVA, 2005).

Sendo assim, quando o núcleo passa de um estado excitado para o estado fundamental, por meio de um nível intermediário, através de uma cascata nuclear com emissão de fótons da radiação gama, estes fótons são detectados usando parâmetros respeitando a conservação do momento angular total, desde o primeiro gama (γ_1) que é correlacionado angularmente à intensidade de emissão da segunda radiação gama (γ_2), que terá uma função dependente com relação à direção de emissão do γ_1 (HEMMINGSEN; SAS; DANIELSEN, 2004; SAITOVITCH; SILVA, 2005). Este processo de correlação angular vem representado na figura 2.3.

FIGURA 2.3 – Esquema representativo através de cascata nuclear pelo decaimento gama detectado pela frequência de precessão ω^1 do spin nuclear I pelo sistema de correlação angular.



Fonte: Adaptada de WICHERT, 1999.

¹ A ω é determinada pela força do campo elétrico ou magnético no local do núcleo do átomo sonda.

A figura 2.3 é uma representação do espectrômetro, em que demonstra o comportamento das interações hiperfinas do cristal com a demonstração da mudança do estado excitado para o estado intermediário através da emissão de um fóton em seguida, emite um segundo fóton para o estado fundamental da cascata. Para que haja confirmação de que ambas as radiações gama são do mesmo núcleo, é formado um circuito eletrônico com detectores gama para registrar as coincidências desde a chegada do pulso eletrônico associado ao γ_1 , e só é contabilizado um pulso de saída para registro se durante um intervalo de tempo previamente conhecido² chegar um segundo pulso eletrônico, desta vez associado ao γ_2 , de maneira que mantenha a correlação entre os parâmetros.

A taxa de contagem está relacionada com a direção preferencial que os spins devem estar orientados, em que para o γ_1 está associado a uma direção preferencial k_1 e é selecionada através de um conjunto de núcleos radioativos relacionados com esta direção. Estão alinhados com uma radiação anisotrópica numa outra direção preferencial k_2 que está associada ao γ_2 . Estas direções preferenciais estão correlacionadas a uma probabilidade de detecção de dependência angular:

$$W(k_1, k_2) = W(\theta) \quad (2.23)$$

Sendo assim, a função fornecerá uma probabilidade de correlação angular entre os fótons gama, obedecendo a conservação de paridade das transições eletromagnéticas:

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (2.24)$$

onde θ é o ângulo formado entre as direções de γ_1 e γ_2 , ou seja, k_1 e k_2 ; k é par e k_{max} é considerado os mínimos entre $2I$, $2L_1$ e $2L_2$, em que I é o spin do estado intermediário e L_1 e L_2 são multipolaridades das transições. A_{kk} é o coeficiente de correlação angular entre γ_1 e γ_2 e $P_k(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre de

² Este tempo está relacionado com o tempo de decaimento do nível intermediário.

ordem par por causa da conservação de paridade das transições eletromagnéticas (GARDNER, 1952).

Como A_{kk} é dependente dos spins e das multipolaridades, ou seja, $A_{kk} = A_k(\gamma_1)A_k(\gamma_2)$, desta forma estes termos $A_k(\gamma_1)$, $A_k(\gamma_2)$ estão associados aos momentos angulares entre a primeira e segunda transição, respectivamente. Geralmente, para normalizar a expressão são usados somente dois coeficientes para descrever a função de correlação angular em relação à A_{00} :

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2\cos\theta + A_{44}P_4\cos\theta \quad (2.25)$$

É importante lembrar que para garantir que uma medida de correção angular não seja perturbada a vida média do estado intermediário do núcleo radioativo deve ser menor do que 10^{-11} s. Assim, o alinhamento do momento angular nuclear não se altera até a emissão da segunda radiação gama (FRAUENFELDER, 1951).

2.5.2 Correlação angular gama-gama perturbada

A correlação angular ocorre da probabilidade de emissão de fótons a partir de um núcleo radioativo dependente do ângulo entre o eixo de rotação nuclear e a direção da emissão. Os spins nucleares devem seguir uma orientação direcionada prevista para obedecer a um padrão de emissão de radiação anisotrópica, isto é obtido aplicando-se temperaturas baixas e fortes campos eletromagnéticos portanto, polarizando ou alinhando os spins nucleares (WICHERT, 1999).

No caso de alguma presença de campo magnético, o spin nuclear rotaciona na direção do campo e, pela conservação do momento angular, as emissões também devem rotacionar. Com isso, a medição na correlação angular perturbada (CAP) em materiais magnéticos devem incorporar materiais com núcleos radioativos que tenha a meia-vida do nível intermediário relativamente longa para que no processo de decaimento em cascata pelos fótons originados do decaimento gama, haja a percepção da interação hiperfina, pois esta interação é medida pelo CAP ao longo do tempo o padrão de emissão entre γ_1 e γ_2 (CARBONARI; MESTNIK-FILHO; SAXENA, 2011).

Desta forma, a correlação angular perturbada é uma técnica que se refere à correlação angular entre os dois raios gama, devido à interação do momento de dipolo magnético nuclear com o campo magnético extranuclear ou do momento de quadrupolo elétrico com gradiente de campo elétrico. Ou seja, a orientação do spin nuclear muda e, o núcleo não segue um padrão de radiação anisotrópica e conseqüentemente, a direção mais provável da emissão do γ_2 muda o que causa oscilações na correlação angular entre os dois fótons emitidos (HEMMINGSSEN; SAS; DANIELSEN, 2004). A função de correlação resultante $W(\theta, t)$ fornece, portanto, a probabilidade de coincidência entre os fótons do decaimento gama num ângulo θ em função do tempo entre as chegadas de γ_1 e γ_2 :

$$W(\theta, t) = \sum_k G_{kk}(t) A_{kk} P_k \cos\theta \quad (2.26)$$

onde $G_{kk}(t)$ é a função de perturbação cuja forma depende do tipo de interação, magnética ou elétrica, e da simetria dos campos locais.

A interação entre o momento nuclear e o campo local separa energeticamente os subníveis magnéticos pertencentes ao spin do nível intermediário, levantando a sua degenerescência. O realinhamento do spin nuclear com o campo local provoca (no caso magnético) um movimento de precessão do spin ao redor do campo hiperfino magnético com uma frequência determinada pela diferença de energia dos subníveis (ΔE_m) e altera a função de correlação angular por meio do fator de perturbação $G_{kk}(t)$ que para interação magnética estática pode ser expresso como:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} [1 + 2 \sum_{N=1}^k \cos(N\omega_L t)] \quad (2.27)$$

onde ω_L é a frequência de Larmor que está relacionada com o momento angular do núcleo e seu campo hiperfino magnético e pode ser definida por:

$$\omega_L = \frac{\mu_N g B_{hf}}{\hbar} \quad (2.28)$$

A interação quadrupolar separa o nível intermediário em subníveis duplamente degenerados, cujas energias dependem do parâmetro de assimetria. Na situação em que $\eta = 0$, os autovalores de energia são dados diretamente pela Hamiltoniana. A interação elétrica não produz nenhuma rotação no padrão de correlação, mas introduz uma atenuação que, no caso de amostra policristalina, é descrita pelo fator de perturbação dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_n S_{kn} \cos(\omega_{0n}t) \quad (2.29)$$

onde as amplitudes S_{kn} de cada frequência a partir dos menores valores da frequência de precessão que vem da equação 2.9 (frequência de interação quadrupolar) dependem do spin I . Seus valores são tabelados em função do parâmetro de assimetria (WICHERT, 1999).

Como a CAP fornece informações sobre o campo magnético local nos sítios dos átomos com isótopo-sonda, que atua como impureza nos compostos magnéticos nas NPMs, é possível distinguir as diferentes regiões dentro das partículas (divisão do núcleo e camada), além de fornecer informações sobre a qualidade da parte cristalina das partículas e transições de fases. Assim, a correlação angular gama-gama perturbada parece ser muito útil para compreensão da química de defeitos em compostos (CARBONARI; MESTNIK-FILHO; SAXENA; 2011; PINHEIRO, 2013; INGLLOT, 1991).

2.6 Síntese de Nanopartículas Magnéticas

Existem várias técnicas de síntese de nanoestruturas magnéticas sendo utilizadas para produzir materiais de alta qualidade. A metodologia de síntese deve ser adaptada para produzir nanopartículas com características específicas uma vez que, a metodologia empregada tem influência nos vários aspectos relacionados a controle e distribuição de tamanho, alta cristalinidade, reprodutibilidade, controle de morfologia e boa dispersão sobre substratos e em soluções, além de fatores como rendimento e utilização de reagentes mais econômicos disponíveis para produzir compostos de alta qualidade (EFFENBERGER, 2012).

Com isso, as nanopartículas são produzidas por vários métodos que são categorizados em *top-down* (cima para baixo) ou *bottom-up* (baixo para cima).

A metodologia *top-down* também conhecida como síntese física, é baseada no processamento do material em *bulk* para torná-lo menor, fragmentando as partículas maiores através de processos físicos como esmagamento, moagem ou trituração. Esta rota é inadequada para a preparação de materiais em que é desejado uma distribuição uniforme de tamanho. Do mesmo modo que, é difícil obter partículas muito pequenas com temperaturas altas. Além disso, esta técnica pode causar danos cristalográficos significativos aos padrões processados e imperfeição da estrutura da superfície, resultando num impacto significativo nas propriedades físicas e na química da superfície de nanoestruturas. Condensação por gás inerte, plasma, pulverização de íons e ablação por laser são alguns dos métodos físicos mais utilizados para produção de materiais (XU et al., 2014).

No processo *bottom-up* também chamado de síntese química, utiliza processos físicos e químicos para a formação do material, que inicialmente agrupa átomo por átomo, molécula por molécula ou agrupamento por agrupamento, controlando a rota até formar nanopartículas. Satisfazendo a necessidade de controlar a reação para inibir o crescimento de partículas e é o metodologia mais usada na produção de materiais nanométricos. Desempenha um papel importante na produção e processamento de nanomateriais, com a capacidade de gerar tamanho, forma e distribuição uniformes (WILLARD et al., 2004).

Há alguns fatores cinéticos que prejudicam o controle da distribuição de tamanho e no crescimento do cristal. Na síntese química, a formação da nanopartícula ocorre através da nucleação e do crescimento das partículas. A nucleação ocorre quando a concentração dos íons alcança uma supersaturação crítica rapidamente que em seguida ocorre o crescimento lento dos núcleos por difusão na superfície dos cristais. Estes fatores influenciam diretamente no processo de controle do tamanho e dispersão das partículas. Quando o processo de crescimento é dominante, é obtido um pequeno número de partículas com grande tamanho, contudo quando o procedimento de nucleação é prevalente, as partículas pequenas são obtidas em grande quantidade (LAURENT et al., 2008; FERREIRA, 2009).

Redução química, método solvotérmico, reações de decomposição sonoquímica, reações hidrotérmicas, método de coprecipitação, processo de decomposição térmica e síntese sol-gel são as principais técnicas usadas no processo de síntese química, os últimos três métodos são explicados mais adiante,

logo que o foco deste trabalho é a produção das nanopartículas através destas metodologias.

2.6.1 Método de coprecipitação

Este método foi inicialmente proposto por Massart que descreve uma mistura aquosa contendo cloretos férrico e ferroso sob meio inerte e depois adiciona a solução de amônia o que resultou num precipitado gelatinoso. Ele concluiu que formou magnetitas com estrutura espinélica com tamanho de aproximadamente 12 nm e que o tamanho diminui quando o pH e/ou a proporção inicial de Fe(III)/Fe(II) aumenta (MASSART, 1981). A principal vantagem desta técnica é a utilização de precursores e materiais de baixo custo que podem sintetizar grandes quantidades de partículas (GAUTIER et al., 2013).

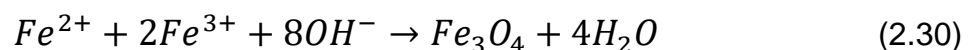
A síntese das NPMs por coprecipitação (CP) são geralmente preparadas por uma mistura estequiométrica de sais ferrosos e férricos em meio aquoso sob atmosfera inerte³ à temperatura ambiente ou temperatura elevada (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2015), conforme é demonstrado na figura 2.4.

FIGURA 2.4 – Ilustração do método de coprecipitação para síntese de magnetita.



Fonte: Adaptada de GAUTIER et al., 2013.

A reação química de formação da magnetita pode ser escrita como na equação abaixo:



³ Na presença de oxigênio a magnetita pode ser transformada em maghemita.

Conforme a termodinâmica desta reação, a precipitação completa da magnetita ocorre quando a solução está com um pH entre 8 e 14, com uma razão estequiométrica de 2:1 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) em um ambiente livre de oxigênio. Dependendo do tipo de sais utilizados, da razão entre estes sais, da temperatura, do valor do pH e da força iônica dos meios poderão influenciar no tamanho, na forma e na composição destes nanocompostos (LAURENT et al., 2008).

É um método clássico muito utilizado na produção de NPMs, principalmente magnetita. Entretanto, não é um processo muito indicado por produzir nanoestruturados com ampla distribuição de tamanho e morfologia irregular, porém, é um método com química simples em meio aquoso⁴ que produz materiais de alta qualidade. Com estas características, pode gerar uma série de materiais magnéticos, incluindo ferritas espinélicas, perovskitas, metais e ligas e ainda é possível formar nanocristalitos de magnetita esférica de tamanhos relativamente uniformes, geralmente abaixo de 20 nm (WILLARD et al., 2004; GAUTIER et al., 2013).

2.6.2 Método de decomposição térmica

O método de decomposição térmica (DT) é uma excelente rota sintética para produzir NPs metálicas, envolve um processo de etapa única e fornece NPs de maior qualidade em relação a morfologia, tamanho e distribuição de tamanho das partículas comparado a outras sínteses. Esta síntese ocorre pelo processo de decomposição térmica (processo endotérmico com temperaturas elevadas) de precursores organometálicos, como carbonilas metálicas e complexo surfactante metálico em solução resultando em NPs metálicas (KWON; HYEON, 2008; RAO; MUKHERJEE; REDDY, 2017), conforme pode ser ilustrada na figura 2.5.

⁴ É necessária para futuras aplicações biológicas.

FIGURA 2.5 – Ilustração do método de decomposição térmica para produção de magnetita.



Fonte: Adaptada de GAUTIER et al., 2013.

O processo transforma-se numa solução organometálica que após os processos de lavagem e secagem resulta num pó nanoestruturado com recobrimento orgânico fundamental para possíveis aplicações biológicas (SUN; ZENG, 2002). No entanto, as propriedades dos nanomateriais produzidos dependem fortemente das concentrações dos precursores, o que pode alterar os parâmetros de reação, como temperatura, tempo e período de envelhecimento (CRUZ et al., 2018).

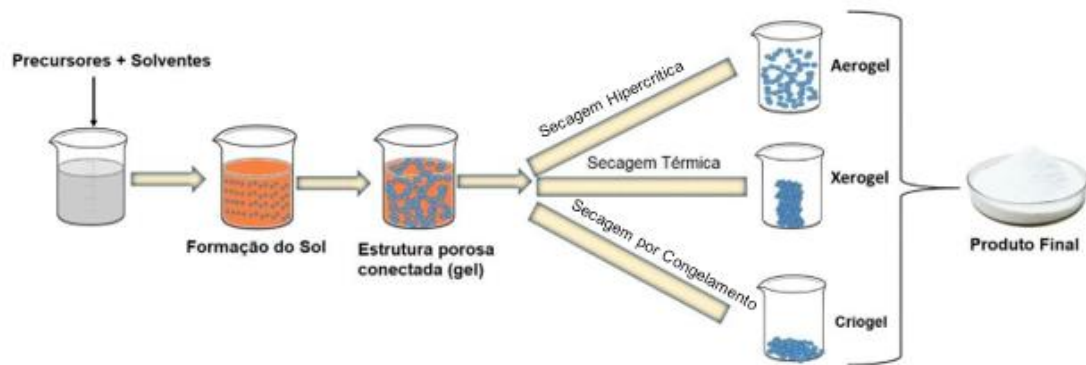
2.6.3 Método de sol-gel

O método sol-gel (SG) é um processo versátil usado para sintetizar vários materiais óxidos, possui várias vantagens como misturas em escala molecular, alta pureza dos precursores e homogeneidade dos produtos sol-gel com alta pureza de propriedades físicas, morfológicas e químicas.

Num processo típico uma suspensão coloidal, ou um sol, é formada a partir das reações de hidrólise e polimerização dos precursores, que geralmente são sais de metal inorgânico ou compostos orgânicos de metal. Após essas reações, um gel é formado.

Alguns fatores, geralmente referidos como parâmetros sol-gel, podem afetar as reações, modificando as propriedades do gel, como o tipo de precursor e solvente, teor de água, ácido ou base, concentração do precursor e temperatura. Esses parâmetros afetam a estrutura do gel inicial que conseqüentemente influenciam nas propriedades do material em todas as etapas de processamento. A esquematização do processo sol-gel é ilustrado na figura 2.6.

FIGURA 2.6 – Etapas envolvidas no processo sol-gel para sintetizar NPs.



Fonte: Adaptada de PARASHAR; SHUKLA; SINGH, 2020.

Após a formação do gel úmido, é realizado o processo de envelhecimento do gel, que pode resultar em diferentes géis. Os géis são classificados conforme seu método de secagem, o aerogel é formado por processo hipercrítico com temperatura e pressão crítica com a troca de solvente após a formação do gel envelhecido. O xerogel e o criogel são formados por processos opostos, enquanto o xerogel passa pelo processo de secagem a partir do aquecimento, o criogel é formado pelo resfriamento do gel.

Após a formação do gel, a etapa final do tratamento térmico é necessária para que as partículas finais atinjam uma estrutura cristalina, uma vez que as outras três etapas ocorram em temperaturas mais brandas. Infelizmente, esta etapa representa como desvantagem uma possível contaminação por subprodutos da reação, porém, ainda é considerado um processo simples e de baixo custo, com um bom controle sobre a forma, microestrutura e monodispersão (CRUZ et al., 2018).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados para a confecção das nanopartículas de óxido de ferro com seus respectivos dopantes. Todas as amostras foram preparadas no Laboratório de Interações Hiperfinas (LIH) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Como o trabalho está sendo realizado desde o ano de 2019, a pesquisa encontrou dificuldades ao longo da pandemia de COVID-19 no qual o IPEN

permaneceu sob restrições. Sendo assim, optou-se por rotas de sínteses mais simples com a utilização de reagentes já disponíveis no laboratório.

Nesse caso, a magnetita pura (Fe_3O_4) foi produzida por 3 métodos diferentes (coprecipitação, decomposição térmica e sol-gel) para avaliar qual método seria mais versátil para produção das magnetitas dopadas. Em seguida, foram produzidas magnetitas dopadas com 10% de TR (Er, Eu, Gd, Sm) e 10% de háfnio (Hf) e, foi produzida ferrita de níquel (NiFe_2O_4) que foi selecionada de acordo com as propriedades já relatadas nos capítulos anteriores.

3.1 Método de Síntese das Nanopartículas Magnéticas

3.1.1 Materiais utilizados

Para produzir as nanopartículas de Fe_3O_4 foram utilizados os seguintes reagentes, materiais e equipamentos:

- Método de CP:
 - Balão volumétrico de 3 entradas de 500 ml;
 - Batedeira eletromecânica;
 - Água deionizada;
 - Nitrogênio em gás (N_2);
 - Cloreto de ferro III (FeCl_3) (98% pureza, Alfa Aesar);
 - Cloreto de ferro II hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (99,99% pureza, Alfa Aesar);
 - Hidróxido de amônio (NH_4OH) (P.A., Casa Americana);
 - Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) (P.A., Anidrol);
 - Indicador de pH universal em listras (MColorpHast™);
 - Tubos tipo falcon 50ml com fundo cônico;
 - Centrífuga (HIMAC-CF 15RN);
 - Dessecador para vácuo de vidro.
- Método de DT:
 - Balão volumétrico de 3 entradas de 500 ml;
 - Ultrassom;
 - Nitrogênio em gás (N_2);
 - Condensador;
 - 1,2-octanediol ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$) (98% pureza, Sigma-Aldrich);

- Acetilacetato de ferro (III) ($C_{15}H_{21}FeO_6$) ($\geq 97,0\%$ pureza, Sigma-Aldrich);
 - Oleilamina ($C_{18}H_{37}N$) (70% pureza, Sigma-Aldrich);
 - Ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) (90% pureza, Sigma-Aldrich);
 - Éter difenílico ($C_{12}H_{10}O$) (99% pureza, Sigma-Aldrich);
 - Álcool estearílico puro ($C_{18}H_{38}O$) (Labsynth Produtos);
 - Termômetro tipo espeto TE07 (Sympla);
 - Álcool etílico absoluto (C_2H_6O) (Casa Americana);
 - Acetona (C_3H_6O) (P.A., Anidrol);
 - Tubos tipo falcon 50ml com fundo cônico;
 - Centrífuga (HIMAC-CF 15RN);
 - Dessecador de vidro para vácuo.
- Método de SG:
- Cloreto de ferro II hidratado ($FeCl_2 \cdot xH_2O$) (99,99% pureza, Alfa Aesar);
 - Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) (P.A., Casa Americana);
 - Álcool etílico absoluto (C_2H_6O) (Casa Americana);
 - Ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) (Sanofi-Aventis Farmacêutica Ltda.);
 - Béquer de 20 ml;
 - Agitador magnético com temperatura;
 - Forno Mufla (Spencer scientific).

Para produção das ferritas de níquel e magnetitas dopadas com TR e háfnio foram incluídos os seguintes reagentes:

- 2,4-pentanodionato de níquel II hidratado [$Ni(C_5H_7O_2)_2 \cdot xH_2O$] (95% pureza, Alfa Aesar);
- Acetato de gadolínio III hidratado [$Gd(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$] (99,9% pureza, Aldrick Chemical Company Inc.);
- Acetato de érbio III hidratado [$(CH_3CO_2)_3Er \cdot xH_2O$] (99,9% pureza, Aldrick Chemical Company Inc.);
- Óxido de európio III (Eu_2O_3) (99,97% pureza, Laboratory BDH Reagent);
- Háfnio metálico (Hf) (99,9% pureza, Aldrick Chemical Company Inc.);
- Óxido de samário III (Sm_2O_3) (99,9% pureza, Aldrick Chemical Company Inc.);
- Ácido nítrico (HNO_3) (P.A., Êxodo Científica);

- Ácido fluorídrico (HF) (P.A., Êxodo Científica).

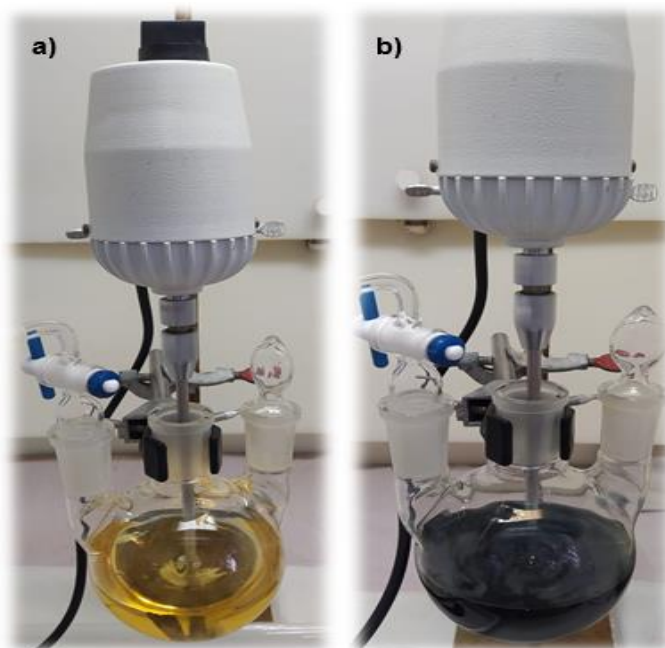
3.1.2 Método experimental

3.1.2.1 Síntese de Fe₃O₄ por CP

Baseado no estudo teórico-experimental, utilizou-se o método clássico conforme Massart (1981), com adaptações nos cálculos estequiométricos para aperfeiçoar o material resultante da síntese.

Foi realizado o cálculo estequiométrico conforme recomendado pela literatura, de proporção de 2:1 para cloreto férrico e cloreto ferroso, respectivamente. Esses reagentes foram adicionados a 250 mL de água deionizada gaseificada por N₂ em gás (para evitar um ambiente oxidante a partir da própria água). A solução foi homogeneizada sob agitação mecânica e fluxo de N₂ (para manter o ambiente inerte) por 15 min conforme a figura 3.1a e depois foi adicionado vagorosamente 4 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) para dar condições favoráveis para ocorrer a precipitação desejada como é mostrado na figura 3.1b.

FIGURA 3.1 – Aparato experimental utilizado na síntese das NPs por coprecipitação **a)** sem NH₄OH e **b)** com NH₄OH.



Fonte: Autora da dissertação.

Após adicionar o NH₄OH, foi verificado o pH, que em conformidade com Gautier et al. (2013), estava entre 9 e 11 e manteve-se sob agitação em ambiente

inerte por 40 min. Passado este período, finalizou o processo de agitação e a amostra ficou decantando sobre um ímã para facilitar o processo de separação entre a solução e o soluto como é possível ver na figura 3.2.

FIGURA 3.2 – Solução decantada a partir da força magnética exercida pelo ímã abaixo do balão.



Fonte: Autora da dissertação.

Depois do soluto precipitar por completo, foram realizadas lavagens com água deionizada gaseificada e acetona para retirar todo o excesso de material inorgânico. O produto deste processo resultou em nanocompostos de magnetita que foram colocados sob vácuo para formar o pó do nanoestruturado. O pó tem aparência escura e é fortemente magnético na presença de um ímã de acordo com a figura 3.3.

FIGURA 3.3 – Amostra da magnetita sob ação do ímã.



Fonte: Autora da dissertação.

3.1.2.2 Síntese de Fe₃O₄ por DT

O método foi realizado a partir do trabalho de Sun e Zeng (2002), e tem uma enorme reprodução no meio científico por conta do elevado controle no tamanho médio e pela estreita distribuição de tamanhos.

Foram utilizados 2 mmol de acetilacetonato de ferro (III), 20 mL de éter difenílico, 6 mmol de ácido oleico, 4 mmol de oleilamina, 10 mmol de 1,2-octanodiol e 10 mmol de álcool estearílico. Para iniciar o processo de síntese, todos os reagentes foram adicionados num balão de 3 bocas e homogeneizados no ultrassom por 3 a 5 minutos. Depois de homogeneizar os reagentes no ultrassom, o balão foi colocado na manta magnética sob baixo fluxo de N₂ com aparato utilizando o condensador conforme pode ser visto na figura 3.4.

FIGURA 3.4 – Aparato experimental utilizado na síntese das NPs por decomposição térmica.



Fonte: Autora da dissertação.

A solução foi mantida a temperatura de 250°C por 2h, resultando numa solução escura, conforme figura 3.5.

FIGURA 3.5 – Solução organometálica com magnetitas após o processo de decomposição térmica.



Fonte: Autora da dissertação.

E após o resfriamento do recipiente, foram realizadas lavagens com acetona e álcool para retirar o excesso de material orgânico.

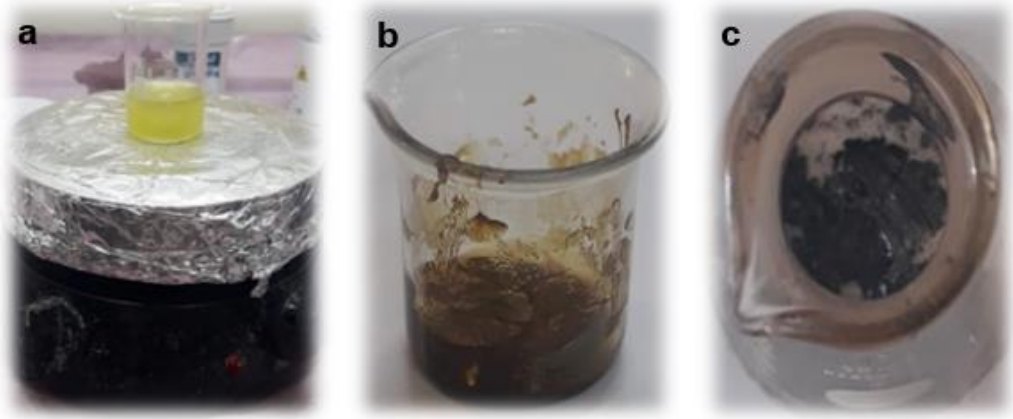
Após as lavagens e processo de secagem a vácuo, o processo resultou num pó escuro com textura oleosa, por conta do recobrimento orgânico.

3.1.2.3 Síntese de Fe_3O_4 por SG

Esta síntese foi adaptada do trabalho de Tang et al. (2004), que mostrou ser uma síntese simples e com produção de magnetitas com recobrimento capazes de retardar o processo de oxidação.

Foram utilizados 0,002 mol de $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,002 mol de ácido cítrico e 500 mg de ácido ascórbico dissolvidos em 0,17 mol de álcool etílico absoluto sob agitação magnética e temperatura de 60°C até formar o gel. Logo em seguida, foi realizado o processo de calcinação da solução sob temperatura de 300°C por uma hora. Todo o processo de síntese é representado na figura 3.6.

FIGURA 3.6 – Processo de sintetização das magnetitas por sol-gel **a)** com a diluição dos reagentes com o etanol, **b)** após o processo de evaporação (envelhecimento do gel) formou-se o xerogel e **c)** após o processo de calcinação, ocorreu formação do pó característico das NPs.



Fonte: Autora da dissertação.

Depois do processo de calcinação, resultou-se num pó preto fortemente magnético na presença do ímã.

3.1.2.4 Síntese de Fe_3O_4 dopadas com terras raras por CP

Para a dopagem das NPs com TR foi retirado cloreto de ferro (III) da magnetita e acrescentado estequiometricamente TR, conforme demonstrado na equação 3.1.



A estequiometria segue o mesmo princípio que a pura, só reduzindo o percentual atômico de ferro (III) e substituindo por 10% de TR. Os reagentes em óxidos foram dissolvidos em água deionizada e 3 gotas de ácido nítrico para uma melhor solubilidade. O dopante foi adicionado ao mesmo tempo que o FeCl_3 durante a síntese, neste momento todo processo foi o mesmo que foi citado na produção das NPs puras.

3.1.2.5 Síntese de Fe_3O_4 dopada com Hf por CP

A dopagem de um elemento heterovalente como o háfnio (Hf^{4+}) em um dos sítios de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) implica em outra estequiometria da seguinte forma:



A estes compostos iremos nos referenciar como $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$. Quando foi testado o precursor Hf metálico ele foi previamente dissolvido em ácido fluorídrico. O Hf foi misturado com os cloretos de ferros (II e III) e tudo seguiu como já descrito para a amostra pura por coprecipitação.

Todas as amostras de NPs de magnetitas dopadas apresentaram aparência escura e fortemente magnéticas na presença de um ímã.

3.1.2.6 Síntese de Fe_3O_4 dopada com Hf por DT

Para a produção de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ por decomposição térmica foi usado o mesmo método apresentado no tópico 3.1.2.2 com a adição do háfnio metálico, utilizando a estequiometria 3.2 para dopagem de 10%. Resultou em aparência de maneira análoga a magnetita pura produzida por DT.

3.1.2.7 Síntese de NiFe_2O_4 por DT

Para a produção das NPs de NiFe_2O_4 foi retirado o íon de ferro (II) da magnetita e acrescentado estequiometricamente Ni^{2+} , conforme demonstrado na equação 3.3.



Sendo assim, foi considerado na síntese 2 mmol de acetilacetonato de ferro (III) para 1 mmol de 2,4-pentanodionato de níquel (II), que foi acrescentado na solução. Depois disso, todo processo foi o mesmo que foi citado na produção das NPs puras para decomposição térmica (Item 3.1.2.2).

3.2 Métodos de Caracterização

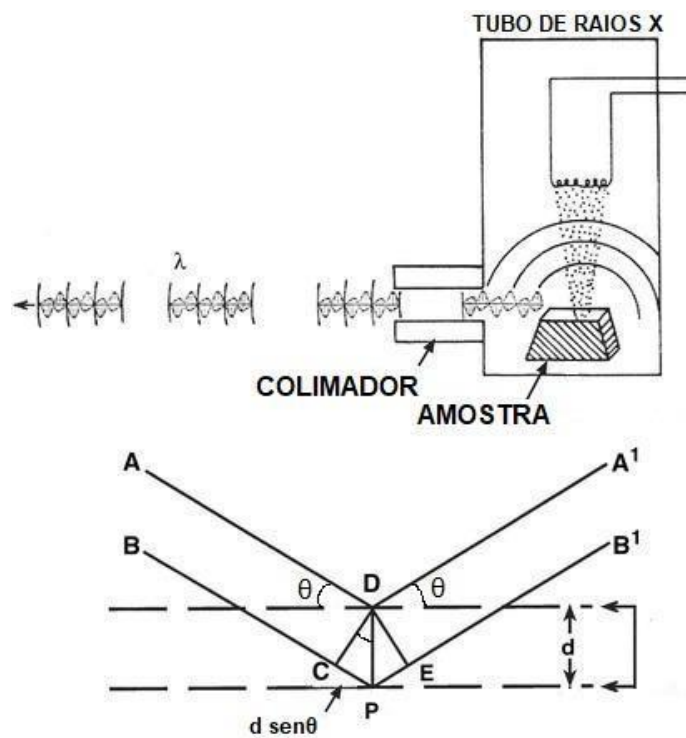
3.2.1 Difração de raios X (DRX)

Uma das técnicas primordiais de caracterização para materiais é a difração de raios X (DRX), método que fornece informações estruturais, como composição química, estrutura do cristal, tamanho do cristalito e etc.

Esta técnica de análise de cristal foi desenvolvida por Laue e Bragg em meados de 1912 (SOMMERFELD, 1912; BRAGG, 1912; BRAGG, 1912) é baseada no estudo cristalográfico de uma determinada amostra quando exposto a radiação X. Consiste em irradiar com feixe de raios X monocromáticos por um plano cristalino do material em estudo para difratá-los. Como cada estrutura cristalina possui um padrão característico, é feita uma análise do comportamento cristalográfico através dos feixes difratados.

Os feixes difratados podem ser interpretados pela Lei de Bragg, a qual interpreta a difração das ondas eletromagnéticas por um cristal, este processo resulta na reação das ondas em contato com um obstáculo que não é totalmente transparente (amostra), como pode-se ver na figura 3.7.

FIGURA 3.7 – Difração de raios X pelos átomos de um composto, segundo a Lei de Bragg.



Fonte: Adaptada de GARRISON, 2014.

Os difratogramas têm o ângulo 2θ e a intensidade dos picos difratados (A' e B') como variáveis. Esses picos são proporcionais às intensidades dos efeitos da difração e são produzidos quando a Lei de Bragg é satisfeita dado um determinado ângulo θ e uma distância d . A Lei de Bragg relaciona a distância entre os planos do cristal (d), o ângulo de difração dos feixes de raios X (θ) e do

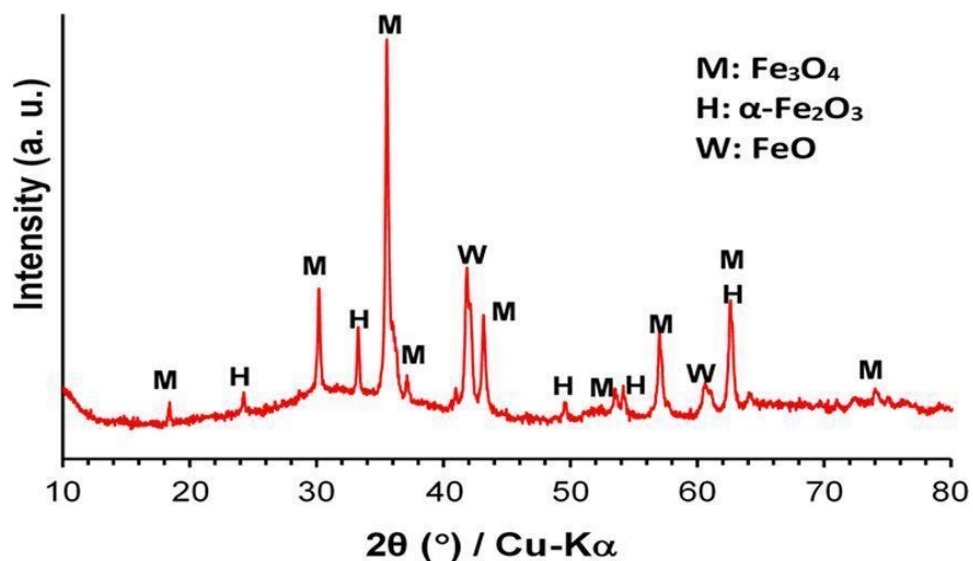
comprimento de onda da radiação monocromática utilizada (λ), esta expressão é definida pela equação 3.4.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

A lei determina correlação entre a distância entre os átomos de um cristal e os ângulos sob os quais são principalmente difratados os raios X transmitidos sobre o cristal. Devido a condição de difração que é resultante da radiação refletida, ocorre a interferência construtiva que ocorre quando os raios refletidos for um número natural (n) de comprimentos de onda (λ).

Em relação aos óxidos de ferro, a unidade estrutural básica é o octaedro, em que cada átomo de ferro (Fe) é cercado por seis íons de oxigênio (O). Assim, vários óxidos de ferro diferem principalmente no arranjo do octaedro. Por exemplo, os íons O que formam camadas hexagonais compactadas são denominadas como fase alfa (hematita), ou camadas cúbicas compactadas que são denominadas como fase gama (maghemita) (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). O ferro nestes óxidos pode ser substituído por muitos outros cátions metálicos, inclusive substituir também por outros óxidos para ligação e formação de outros óxidos ferrosos e através do DRX, é possível confirmar a formação de tais estruturas, como pode-se ver na figura 3.8.

FIGURA 3.8 – Perfil de difração de raios X do pó rico em magnetita (obtido industrialmente), sendo M: magnetita (Fe_3O_4), H: hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e W: wustita (FeO).



Fonte: NOVAL; CARRIAZO, 2019.

As medidas de DRX foram realizadas em dois equipamentos. Os difratogramas das amostras $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ e NiFe_2O_4 foram obtidos no Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA), pelo difratômetro de bancada Rigaku Mini-Flex II com radiação $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ no intervalo de $2\theta/\theta$ de 20° a 80° , a uma velocidade de varredura de 1° por segundo em etapas de $0,05^\circ$. Já os difratogramas das amostras de magnetitas puras e dopadas com terras raras foram obtidas no Centro do Reator de Pesquisa (CERPQ), pelo difratômetro Rigaku SmartLab com radiação $\text{Cu K}\alpha$ no intervalo de $\theta-2\theta$ de 20° a 80° , a uma velocidade de varredura de 1° por minuto em etapas de $0,005^\circ$. O refinamento de Rietveld foi realizado usando o software GSAS II.

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) tornou-se uma ferramenta importante para a caracterização microestrutural de materiais. Esta metodologia é usada principalmente para caracterizar a morfologia de partículas e distribuição de tamanho.

Este equipamento funciona como um canhão com feixe de elétrons de alta energia que é emitido através de uma amostra muito fina. As interações entre os elétrons e os átomos são usadas para observar a estrutura do cristal e características na estrutura como deslocamentos e contornos das partículas. A alta resolução pode ser usada para analisar a qualidade, forma e tamanho (KOHL; REIMER, 2008).

O MET opera com os mesmos princípios básicos de um microscópio óptico, entretanto utiliza elétrons em vez de luz. Como o comprimento de onda dos elétrons é muito menor que o da luz, a resolução ideal atingível para imagens no MET torna-se melhor que a de um microscópio óptico.

A análise química também pode ser realizada juntamente com a espectroscopia de dispersão de energia (EDS), através de um feixe de elétrons focado em pequenas regiões da amostra, é adquirido um espectro de raios X geralmente usando um detector de estado sólido. Estes raios X característicos dos elementos químicos gerados são usados para determinar as concentrações dos diferentes elementos na amostra (FULTZ; HOWE, 2012).

As medidas de MET foram realizadas pelo Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM) no IPEN, pelo microscópio eletrônico de transmissão modelo JEM-2100, marca Jeol, com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado (Figura 3.9).

FIGURA 3.9 – Microscópio eletrônico de transmissão JEM 2100 – Jeol.



Fonte: IPEN

As amostras foram preparadas adicionando-se um solvente adequado ao pó das amostras para a dispersão do composto sobre uma grade de cobre revestida com carbono e seco em contato com o ar. As imagens foram processadas com ImageJ complementadas por scripts MATLAB.

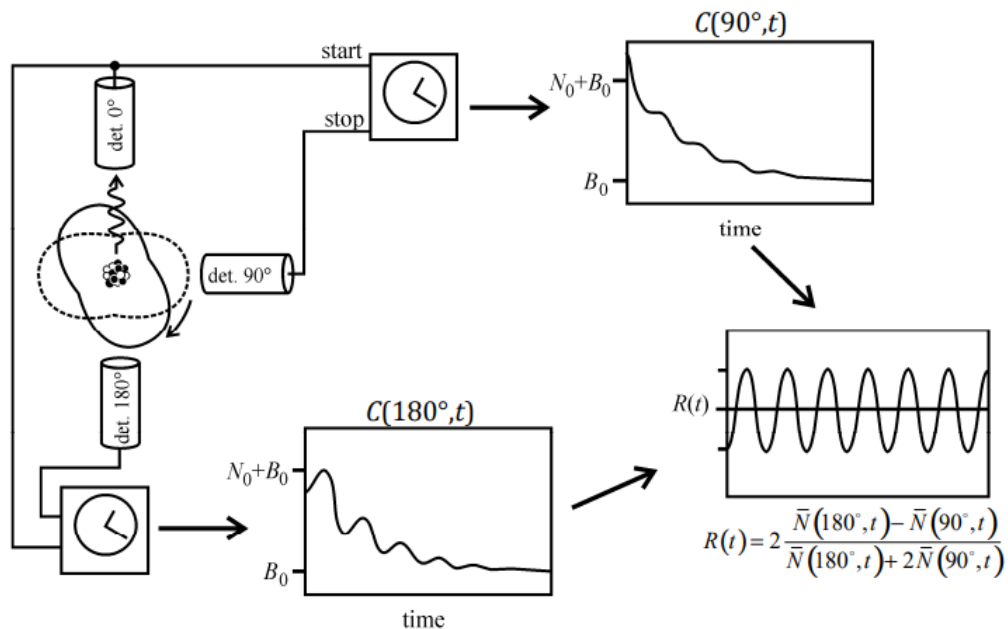
3.2.3 Espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (CAP)

Na física do estado sólido, há vários métodos que podem ser aplicados para fornecer informações estruturais e dinâmicas em escala atômica. Entre os métodos para análise de interações hiperfinas, a espectroscopia de correlação angular perturbada é uma das técnicas mais bem estabelecida para este estudo.

Num típico experimento de CAP, sondas radioativas são introduzidas na matriz de um cristal e interagem com o gradiente de campo elétrico e/ou campo hiperfino magnético produzidos pelos átomos adjacentes. A interação hiperfina é

obtida a partir da cascata γ - γ do decaimento radioativo que consiste basicamente em medir o intervalo de tempo entre a emissão sucessiva entre as duas radiações gama. Supondo que após a emissão do primeiro raio gama, o núcleo permaneça no estado excitado intermediário da cascata por um intervalo de tempo suficientemente longo, e é caracterizada pelos seus momentos nucleares e meia-vida da sonda radioativa, as interações hiperfinas levam à sua precessão e, portanto, a uma modulação no tempo da probabilidade (Equação 2.26) de encontrar o segundo gama sob uma correlação angular à direção de emissão da primeira transição (Figura 3.10).

FIGURA 3.10 – Esquema de medidas de correlação angular e a forma do $R(t)$.



Fonte: ZACATE; JAEGER, 2011.

Os espectros de coincidência gerados pela combinação dos detectores são acumulados em um multicanal, sendo que o número de contagens são correspondentes a um tempo para a ocorrência de eventos entre os detectores correspondentes dado por:

$$W(\theta, t) = N(\theta, t) + B(\theta, t) \quad (3.5)$$

Em que θ é o ângulo formado entre os detectores correspondentes, $N(\theta, t)$ é o número de coincidências verdadeiras que ocorrem quando ambos os raios gama

detectados são originados de um mesmo núcleo e é proporcional à função de correlação angular $W(\theta, t)$ e $B(\theta, t)$ é o número de coincidências acidentais de raios gama não correlacionados, ou seja, que não pertencem ao mesmo núcleo e formam o *background* independente de $W(\theta, t)$.

Além disso, $B(\theta, t)$ é determinado pela média aritmética das contagens acumuladas na região antes do tempo zero e na região posterior a aproximadamente 10 meias-vidas do estado intermediário (decaimento radioativo), que deve ser subtraído do espectro medido para assim obter um espectro de coincidências verdadeiras.

Feita essa subtração, pode-se então calcular a função de perturbação experimental utilizando as diversas combinações dos detectores. A configuração do espectrômetro utilizado nesta pesquisa é de quatro detectores arranjados a ângulos de 90° , então tem-se $W(90^\circ, t)$ e $W(180^\circ, t)$. Assim, obtém-se a curva $R(t)$ dada por uma combinação de espectros de coincidência entre os detectores:

$$R(t) = A_{22}G_{22}(t) = 2 \left[\frac{W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t)}{W(180^\circ, t) + 2W(90^\circ, t)} \right] \quad (3.6)$$

Em que, $W(90^\circ, t)$ e $W(180^\circ, t)$ são valores acumulados das contagens no multicanal calibrado no tempo t para os pares de detectores em ângulos 90° e 180° .

Logo, utilizando a curva experimental $R(t)$ para obtenção dos parâmetros hiperfinos, através do *software* disponível no LIH, chamado PACFIT, que utiliza o ajuste pelos mínimos quadrados não lineares através da equação:

$$R(t) = A_{22}G_{22}(t) = A_{22} \sum_i f_i G_{22}^i(t) \quad (3.7)$$

em que,

$$G_{22}(t) = S_{20} + \sum_{n=1} S_{2n} \cos(\omega_L t) \exp\left(-\frac{\omega_L^2 \tau_R^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{\omega_L^2 \delta^2 t^2}{2}\right) \quad (3.8)$$

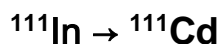
Sendo que ω_L está associado as frequências primárias, S_{2n} as respectivas amplitudes associadas às frequências, τ_R é a resolução em tempo e δ é o parâmetro de distribuição de frequência.

O ajuste fornece a frequência de transição, que corresponde ao desdobramento em energia do nível intermediário da cascata gama, proveniente do núcleo da sonda radioativa. Finalmente, com o espectro $R(t)$ pode ser mais compreensível com a transformada de Fourier (TF), que fornece as frequências ω_n (Equação 2.28) e as associando ao GCE (Equação 2.10) permite a extração dos parâmetros para fornecer informações sobre a qualidade da parte cristalina das partículas e transições de fases (RINNEBERG, 1979; SALES, 2018; ZACATE; JAEGER, 2011).

3.2.3.1 Núcleos de prova radioativos

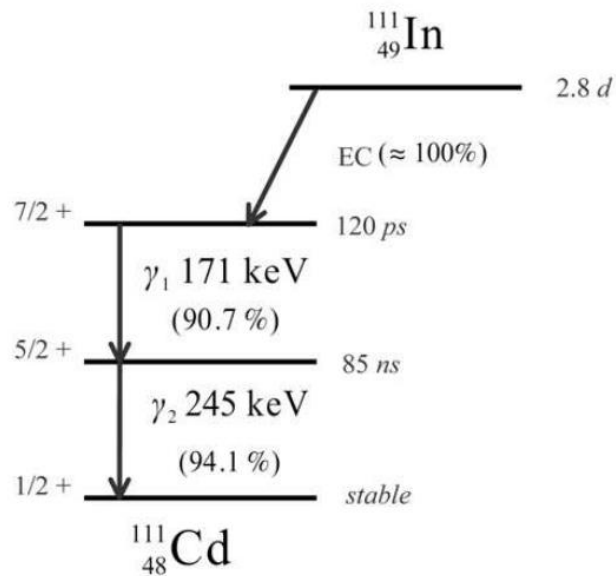
Para realizar medidas de espectroscopia CAP, é necessária a introdução de uma sonda radioativa para investigar a perturbação dependente do tempo da correlação angular entre os decaimentos gama do núcleo radioativo.

O núcleo de prova, ou sonda radioativa, é um átomo radioativo que precisa ter uma afinidade química para ser usado na CAP, ou seja, é necessário que tenha as mesmas propriedades químicas do elemento localizado no sítio que se deseja medir a interação, pois assim há uma introdução de íon. Deste modo, os núcleos radioativos utilizados para a realização deste trabalho foram $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ e $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$.



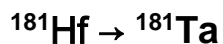
^{111}In é um dos isótopos mais usados em experimentos de CAP. Este isótopo tem uma meia-vida de aproximadamente 2,83 dias, e pode ser facilmente produzido no ciclotron por bombardeio de partículas alfa em ^{109}Ag . ^{111}In se transforma em ^{111}Cd pelo decaimento de captura eletrônica (Figura 3.11). Em que as cascatas de raios gama são de 171-245 keV passando pelo estado intermediário de 245 keV caracterizado pelo spin $I = 5/2^+$ com meia-vida de 85 ns e momento quadrupolo $Q = 0,77 b$. A partir dos dados do CAP, pode-se extrair informações sobre a interação elétrica quadrupolar hiperfina e do campo hiperfino magnético do núcleo da sonda com seu ambiente local (SHPINKOVA et al., 2002; ZAWISLAK et al., 1976).

FIGURA 3.11 – Esquema de decaimento do ^{111}In .



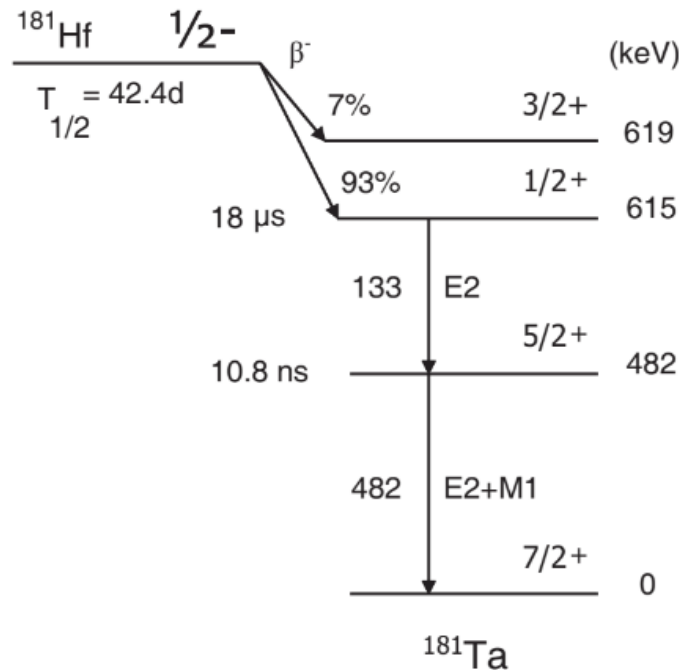
Fonte: UENOMACHI et al., 2021

O ^{111}In é frequentemente usado em pesquisas biomédicas e farmacêuticas, no IPEN é fornecido pelo Centro de Radiofarmácia ao LIH e vem dissolvido em ácido clorídrico aquoso diluído, que foi difundido nas nanopartículas no processo de sintetização. Por causa da meia-vida relativamente curta do isótopo-pai, uma amostra com ^{111}In retém a atividade adequada para ser usada por cerca de duas semanas (REICHERT; LEWIS; ANDERSON, 1999).



O isótopo ^{181}Hf possui uma meia-vida de aproximadamente 42,4 dias, e pode ser preparado por irradiação de Hf natural em um fluxo de nêutrons térmicos. É isótopo-pai de ^{181}Ta que passa por decaimento beta para torna-se em tântalo estável (Figura 3.12). As cascatas de raios gama são de 133-482 keV passando pelo estado intermediário de 482 keV caracterizado pelo spin $I = 5/2+$ com meia-vida de 10,8 ns e momento quadrupolo $Q = 2,53 b$ (DEY, 2012; SOMMERFELDT et al., 1965).

FIGURA 3.12 – Esquema de decaimento do ^{181}Hf .



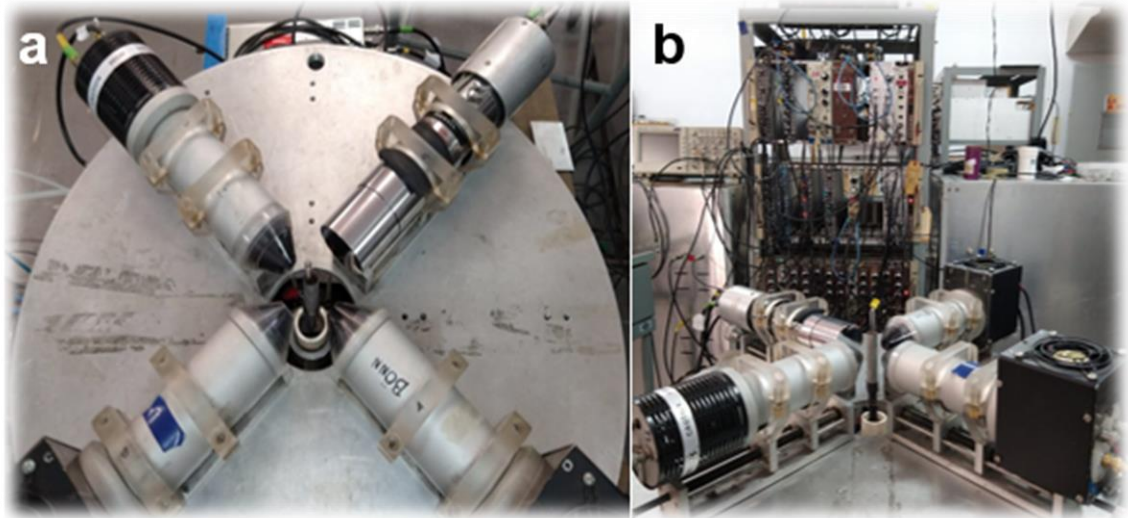
Fonte: DEY, 2012.

A sonda nuclear ^{181}Hf foi introduzida na amostra como dopante em estado natural. Após a produção de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$, o composto foi irradiado no reator IEA-R1 do IPEN sob fluxo de nêutrons, com a reação $^{180}\text{Hf}(n,\gamma)^{181}\text{Hf}$. Devido à grande seção de choque para absorção de ^{180}Hf para nêutrons térmicos. As amostras com ^{181}Hf retêm atividade suficiente para realizar experimentos por 3-4 meses (ZACATE; JAEGER, 2011).

3.2.3.2 Aparato experimental

As medidas deste trabalho foram realizadas no LIH localizado no CERPQ, a partir de um espectrômetro composto por 4 detectores cintiladores de fluoreto de bário (BaF_2) associados a um sistema eletrônico para medidas de coincidências γ - γ atrasadas. O sistema eletrônico associado utiliza a configuração lento-rápido, possibilitando a obtenção de 12 espectros de coincidência em tempo, sendo quatro espectros com detectores correlacionados com ângulo de 180° e 8 espectros para ângulos de 90° . Cada um dos detectores produz sinais de saída para as radiações de γ_1 e γ_2 . O arranjo experimental está representado na figura 3.13.

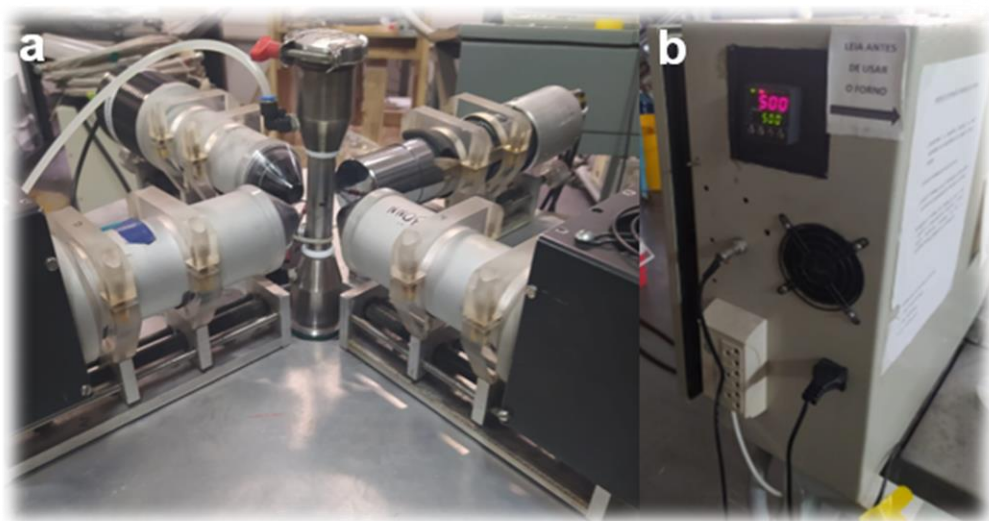
FIGURA 3.13 – Aparato experimental CAP formado por quatro detectores de BaF_2 , **a)** apresentando a correlação angular entre eles de 90° e 180° com a amostra posicionada para medição e **b)** com demonstração do sistema eletrônico associado.



Fonte: Autora da dissertação.

Para as medições de CAP, as amostras foram colocadas em tubos de quartzo e seladas a vácuo para evitar a oxidação já que é um composto extremamente sensível ao ar ambiente. As NPs foram medidas com variações de temperaturas entre 77 e 823 K. Para isso, foi utilizado um forno de resistência convencional acoplado ao espectrômetro para medições em altas temperaturas (Figura 3.14).

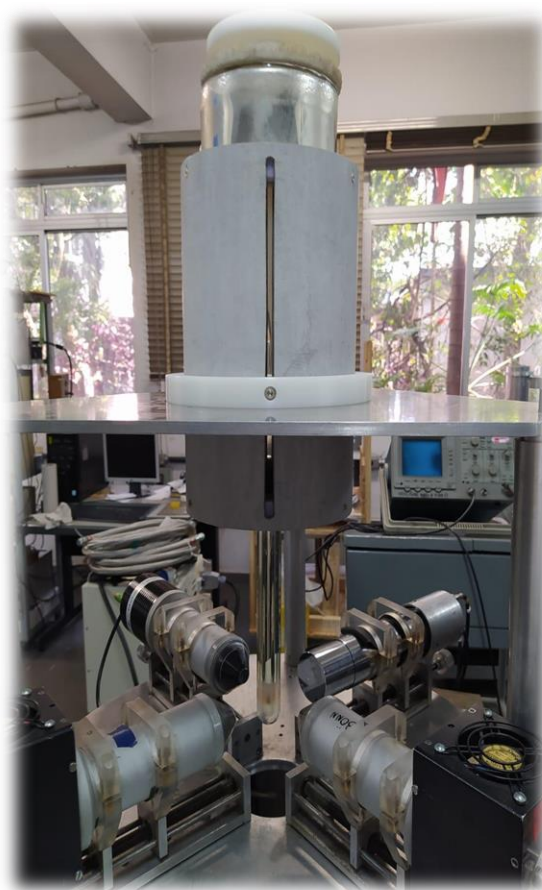
FIGURA 3.14 – Espectrômetro com quatro detectores de BaF_2 **a)** com forno de medidas acoplado ao sistema CAP **b)** com controlador de temperatura em Celsius.



Fonte: Autora da dissertação.

As medidas também foram realizadas em temperaturas abaixo da temperatura ambiente (300 K) através de um aparato acoplado para colocar a amostra submersa em nitrogênio líquido como demonstrado na figura 3.15.

FIGURA 3.15 – Espectrômetro CAP com 4 detectores de BaF₂, com medida realizadas a 77 K com a amostra selada a vácuo em quartzo imersa numa garrafa com nitrogênio líquido.



Fonte: Autora da dissertação.

As temperaturas escolhidas para realizar as medidas foram baseadas nos trabalhos de Inglot et al. (1991, 1992, 1999) já que eles analisaram as interações hiperfinas com variações de temperaturas de óxidos de ferro.

3.2.4 Medidas biológicas (citotoxicidade)

3.2.4.1 Cultivo celular

Fibroblastos murinos (*Mus musculus*), linhagem NIH 3T3 (ATCC® CRL-1658™), foram mantidos rotineiramente no laboratório de Radiobiologia do Centro de Biotecnologia (CEBIO) do IPEN. Para cultivo dessa linhagem foi utilizado meio

de cultura Opti-MEM I GlutaMAX (Gibco) suplementado com 5% de Soro Fetal Bovino (SFB) (Gibco) e 1% de penicilina (10000 U) e estreptomicina (10 mg) em 0,9% de NaCl (Sigma-Aldrich).

As células foram cultivadas em condições assépticas, incubadas a 37°C e 5% de CO₂ sob atmosfera úmida e em garrafas de cultura (25 e 75 cm²) até as células atingirem a subconfluência de 80%. Para manutenção do cultivo celular e condução dos experimentos, as células foram descoladas do plástico pela ação da solução de tripsina-EDTA 0,25% (Sigma-Aldrich) por 5 minutos.

3.2.4.2 Ensaio de citotoxicidade das nanopartículas em cultivo em monocamada

As células foram tripsinizadas e semeadas em placas de 96 poços convencionais de cultura de células. Foram cultivadas 4x10³ células/ml em 100 µL por poço. Placas com as células foram incubadas por 24 horas a 37°C e atmosfera suplementada com 5% de CO₂. Após incubação foram adicionadas as amostras de nanopartículas Fe₃O₄:Sm e Fe₃O₄:Er em concentrações entre 2 mg/ml e 0,2 pg/ml.

As partículas foram dispersas em meio de cultura em tubos de vidro estéreis sob agitação em banho de ultrassom por 10 minutos. Após este procedimento, a suspensão foi diluída seriadamente até a concentração mínima indicada, e as diluições foram depositadas nos poços em contato direto com as células.

Como substância de referência foram utilizados solução de cloreto de sódio (NaCl 0,9%) 1:5 em meio de cultura como controle negativo e dimetilsulfóxido (DMSO) a 5% em meio de cultura. Para controle do ensaio foi utilizado células expostas apenas a meio de cultura. Em seguida as placas foram incubadas conforme descrito.

Após 4 horas de incubação, o meio de cultura com partículas e substâncias controle em poços pré-determinados foi removido, e as células lavadas com solução salina-fosfato tamponada (PBS) com pH 7,4 a 37°C. Após lavagem, o PBS foi removido e os poços receberam meio de cultura fresco. Após 24h, outros poços passaram pelo mesmo processo. Desta forma, obteve dois grupos com tempos de exposição distintos: 4 e 24h.

Após incubação o meio de cultura foi removido das placas e foi adicionado 20 µL de solução com MTS (*CellTiter 96® Aqueous Non-Radioactive*

Cell Proliferation Assay, Promega) a 2 mg/mL em DPBS e PMS (*phenazine methosulfate*, Sigma-Aldrich) a 0,92 mg/mL em DPBS, na proporção 20:1 em meio de cultura, conforme protocolo do fabricante.

Após 2,5 horas de incubação, a leitura da absorbância foi realizada por espectrofotometria no equipamento Multiskan (Thermo) no comprimento de onda de 490 nm. Para análise dos dados para determinação da viabilidade celular foi considerada a viabilidade relativa (porcentagem do controle), calculada pela média da absorbância de cada amostra dividida pela média da absorbância do controle de células e multiplicado por 100. O gráfico com as informações da viabilidade celular foi obtido por meio do programa estatístico GraphPad Prism® assim como a análise estatística, realizada por One-Way-ANOVA (ferramenta de análise) seguida pelo teste de comparações múltiplas de Dunnett.

O teste de Dunnett (também chamado de Método de Dunnett ou Comparação Múltipla de Dunnett) compara as médias de vários grupos experimentais contra uma média do grupo de controle para ver se há uma diferença. Quando um teste ANOVA tem resultados significativos, ele não relata quais pares de médias são diferentes. Dunnett pode ser usado após a ANOVA ter sido executada para identificar os pares com diferenças significativas (LEE; LEE, 2018).

As amostras foram consideradas com potencial citotóxico se a redução da viabilidade celular for maior que 30%, de acordo com a ISO 10993-5:1999.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

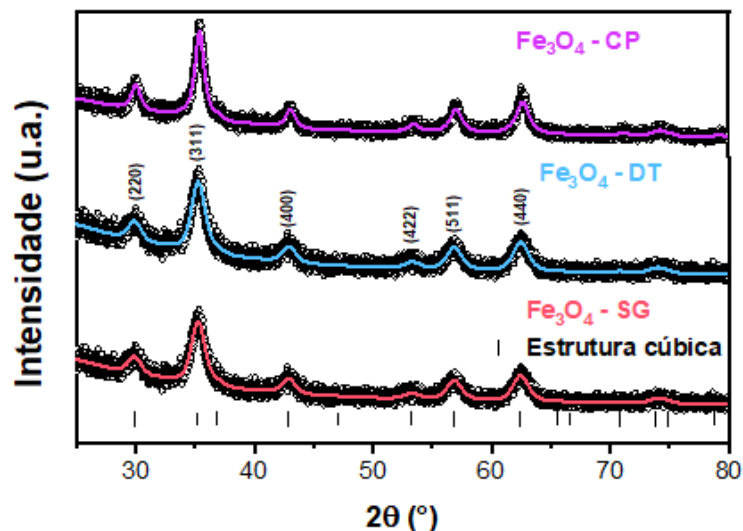
Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões a partir da produção das nanopartículas, que foram sintetizadas conforme já explicado na metodologia (Item 3). Para caracterizar as amostras foram realizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e espectroscopia de correlação angular γ - γ perturbada (CAP). Além disso, pensando na aplicação potencial das nanopartículas, foi realizado o ensaio de citotoxicidade em células cultivadas.

Infelizmente, nem todas as amostras produzidas foram caracterizadas por todas as técnicas, a pesquisa encontrou dificuldades ao longo da pandemia (COVID-19) no qual a USP permaneceu sob restrições.

4.1 Difração de Raios X (DRX)

Primeiramente, as magnetitas puras foram sintetizadas por 3 métodos diferentes (coprecipitação, decomposição térmica e sol-gel) para analisar qual síntese seria mais apropriada diante dos objetivos propostos. Elas foram produzidas por técnicas já conhecidas cientificamente, como já descritas e referenciadas na metodologia. Após a formação dos pós, as medidas de DRX foram realizadas, na figura 4.1 é representado os difratogramas dos três métodos realizados.

FIGURA 4.1 – Difratogramas correspondentes às amostras de magnetita pura por método de coprecipitação (CP), decomposição térmica (DT) e sol-gel (SG).



A partir destas análises da figura 4.1, foi possível identificar fase única de Fe₃O₄ com grupo espacial Fd3m nas amostras, confirmando a estrutura cúbica espinélio característica da magnetita (FLEET, 1981). A partir disso, definiram-se os principais planos cristalográficos característicos das magnetitas sendo 220, 311, 400, 422, 511, 440, que através destes picos é possível determinar o tamanho médio do cristalito e as distâncias interplanares atômicas.

A variação de uma síntese para a outra foi observada a partir dos parâmetros de rede. A utilização de diferentes reagentes e metodologia alterou o tamanho do cristalito e os parâmetros de rede dos materiais produzidos (SALVIANO et al., 2018), conforme pode-se ver na tabela 4.1.

Através da equação de Scherrer (BRAGG, 1915), é possível calcular com o pico de maior intensidade (plano cristalográfico 311) o tamanho médio do cristalito destas nanopartículas conforme é demonstrado a seguir:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

onde K refere-se a uma constante dependente da forma das partículas (que neste caso será considerada 0,9 para forma esférica), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$), β é a contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura a meia-altura do pico de difração de maior intensidade correspondente em radianos, obtida a partir do Método de Rietveld (RIETVELD, 1969), e θ é a metade do ângulo de difração ou ângulo de Bragg correspondente ao pico mencionando anteriormente.

As nanopartículas produzidas por CP, DT e SG apresentaram o tamanho de aproximadamente 9,0; 6,10 e 16,9 nm, respectivamente, comprovando que o tamanho do cristalito tem uma relação direta com o método de síntese utilizado.

TABELA 4.1 – Parâmetros de rede dos difratogramas das amostras de Fe_3O_4 obtidos pelo GSAS II e o tamanho do cristalito.

DRX (Å)	a	b	c	Volume	Tamanho médio do cristalito (nm)
Fe₃O₄-CP	8.374874	8.374874	8.374874	587.401	9,00
Fe₃O₄-DT	8.390714	8.390714	8.390714	590.741	6,10
Fe₃O₄-SG	8.368555	8.368555	8.368555	586.073	16,90

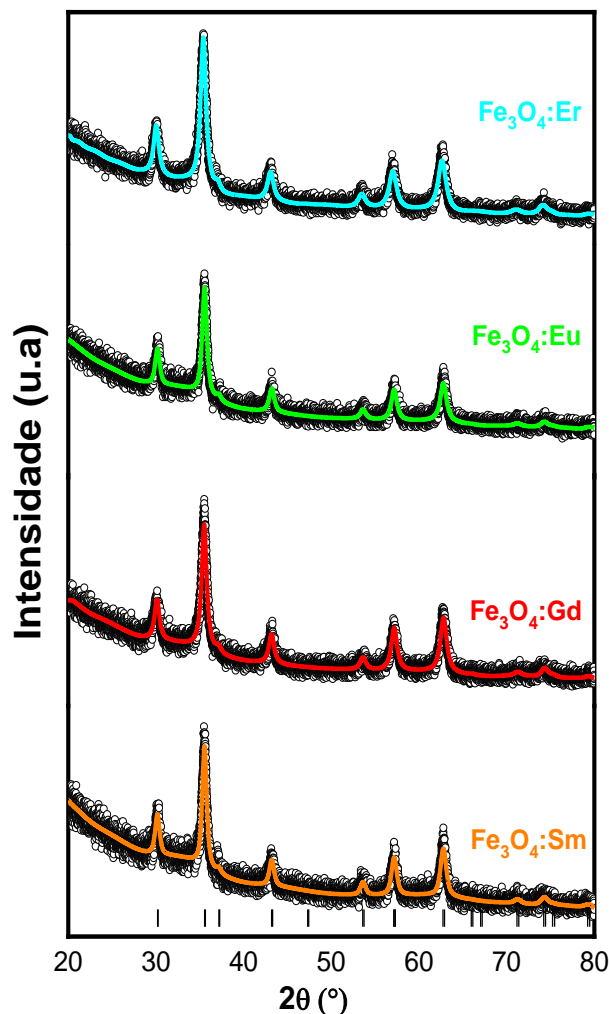
Com estes resultados, o método escolhido para continuar com a síntese de magnetitas dopadas foi a coprecipitação devido a sua simplicidade e também por estar de acordo com os parâmetros adequados para futuras aplicações, quando comparado ao DT. Pensando no tempo de produção e introdução de material radioativo, CP utiliza menos tempo para síntese comparado aos demais métodos utilizados neste trabalho. Para o CAP, por exemplo, é necessário introduzir uma sonda que implica na manipulação de material radioativo e produção de resíduo radioativo. Com isso, CP consome menos tempo, produz menos resíduos

contaminados, é mais fácil de manipular, e também evita o risco de oxidação da amostra durante a síntese.

As magnetitas dopadas com 10% de TR (érbio, európio, gadolínio e samário) foram produzidas por CP e para facilitar a denominação as amostras serão representadas por $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Eu}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Gd}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Sm}$, respectivamente. E as amostras dopadas com 10% de háfnio (denominada como $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$) foram produzidas por CP e DT, já que a princípio o método de DT permite NPs de melhor qualidade. Pensando nessa vantagem da rota DT, as ferritas de níquel também foram produzidas utilizando esta síntese.

Após a síntese dos pós, foram realizadas medidas de DRX das amostras dopadas. Na figura 4.2, os difratogramas refinados das magnetitas dopadas com terras raras comprovam a formação de fase única do grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ confirmando a estrutura cúbica.

FIGURA 4.2 – Difratogramas das magnetitas dopadas com 10% de TR pós-síntese.



Os difratogramas apresentam uma projeção no início das medidas, isso pode ser devido a mudança do porta amostra, pois as medidas foram realizadas em um substrato de vidro e não de silício, também deve ser levado em consideração os efeitos da fluorescência quando a fonte de raios X de cobre é usada para amostras contendo ferro, para isso é necessária utilização de um monocromador para reduzir este efeito. Felizmente, esta projeção não interferiu nas discussões dos resultados.

A partir destes difratogramas, foi possível calcular o tamanho médio dos cristalitos também foram determinados pela equação 4.1 conforme mostrado na tabela 4.2.

TABELA 4.2 – Parâmetros de rede dos difratogramas das amostras dopadas com 10% de TR.

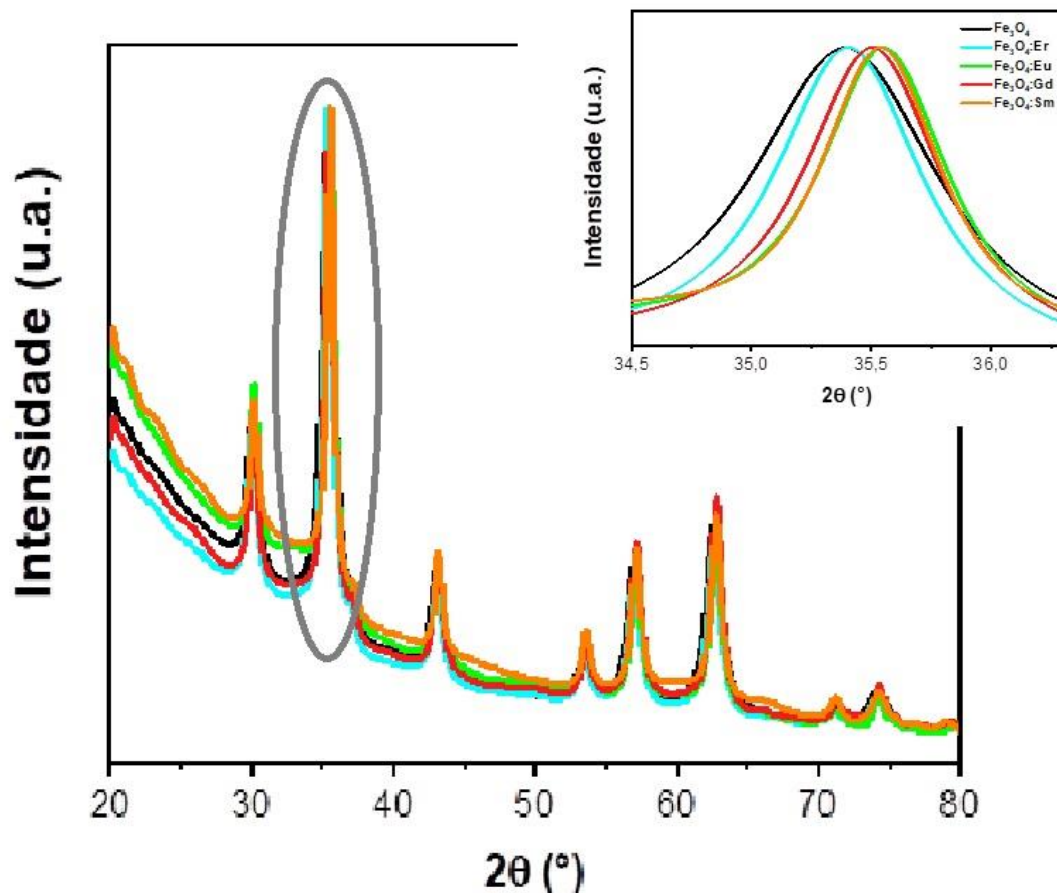
DRX (Å)	a	b	c	Volume	Tamanho médio do cristalito (nm)
Fe₃O₄	8,374874	8,374874	8,374874	587,401	9,0
Fe₃O₄:Er	8,373389	8,373389	8,373389	587,089	11,2
Fe₃O₄:Eu	8,371285	8,371285	8,371285	586,646	13,4
Fe₃O₄:Gd	8,354684	8,354684	8,354684	583,163	12,2
Fe₃O₄:Sm	8,365155	8,365155	8,365155	585,359	14,8

Os parâmetros de rede apresentados na tabela 1 mostram pouca variação, ou seja, os planos cristalinos permanecem no mesmo padrão da amostra de referência, supondo que as amostras sintetizadas de magnetitas dopadas com diferentes TR podem ser reproduzidas. Isso indica que as amostras dopadas com TR mantiveram a estrutura espinélio cúbica inversa da magnetita, e não alterou a estrutura cristalina ou não apresentou grande mudança no parâmetro de rede comparado com a magnetita produzida sem dopante pela mesma rota. Há pequenas diferenças de pico que podem ser observadas nas 4 amostras dopadas em relação à magnetita pura (Figura 4.3).

Os elementos TR possuem raios iônicos muito maiores que o do íon Fe³⁺, ao qual substituiria, e aumentaria o volume da célula unitária (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000). Aqui, a porcentagem de cátions trivalentes substituídos é 10%, que é muito maior que o nível de elementos lantanídeos incorporados na magnetita em rochas naturais (SCHOCK, 1979). Assim, 10% de TR pode introduzir distorção de rede e alteração do parâmetro de rede. Os padrões

de DRX mostraram pequenos deslocamentos dos picos nas magnetitas dopadas com 10% de TR em comparação com a não dopada (Figura 4.3). Notando-se que a coordenação de oxigênio na magnetita é bastante aberta e flexível e pode expandir ou contrair sem muita tensão para acomodar íons de tamanho maior que sítios intersticiais (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

FIGURA 4.3 – Curvas das magnetitas pura e dopadas com 10% de TR com intensidades normalizadas com ênfase no pico mais intenso (311).



O refinamento realizado por Fleet (1981) da estrutura cristalina de uma magnetita natural demonstrou que a distância da ligação octaédrica e a distribuição da densidade eletrônica na vizinhança do átomo de oxigênio são consistentes com um núcleo comum de Fe^{3+} para átomos no sítio octaédrico, conforme previsto pelas teorias modernas sobre a estrutura eletrônica da magnetita. Relacionando com os resultados obtidos (Figura 4.3), pode-se fundamentar pela densidade fraca de elétrons residuais em um dos sítios tetraédricos foi atribuído a Fe^{3+} presumindo que

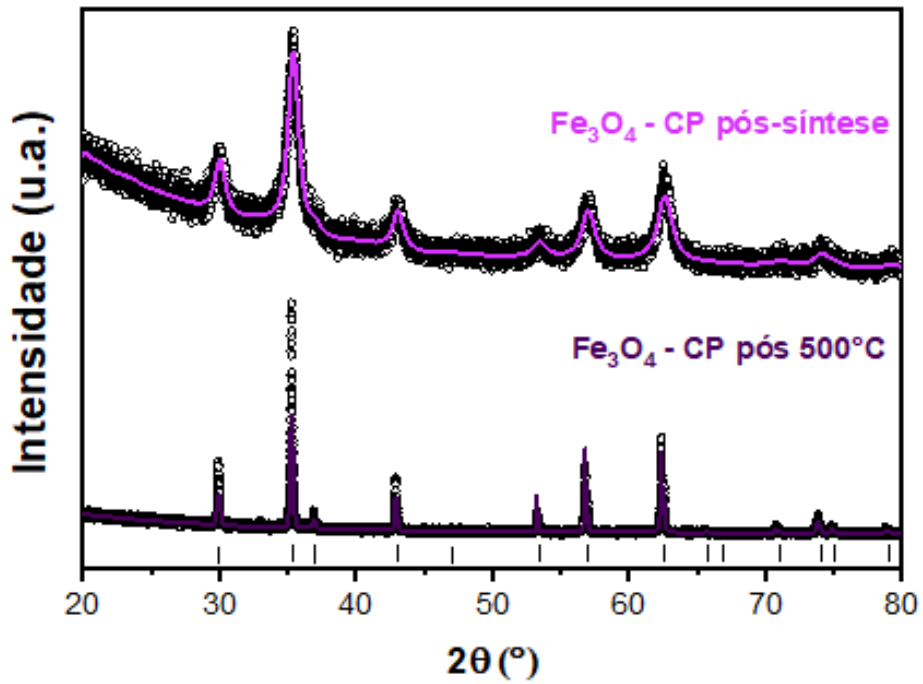
a estrutura da magnetita tem vacâncias correspondentes em sítios octaédricos adjacentes aos sítios tetraédricos ocupados, formando um par de vacância intersticial semelhante ao relatado para a estrutura de defeito de Fe_{1-x}O (ROTH, 1960).

Sendo assim, um aumento de rede correspondente a 10% de substituição de TR por Fe^{3+} pode não levar a uma expansão de rede detectável e deslocamento de posição de pico correspondente. Outro ponto é a baixa cristalinidade, que devido ao tamanho em nanoescala é uma ocorrência comum no método de coprecipitação, que também torna difícil observar qualquer mudança nas posições dos picos de difração. A cristalinidade é o efeito dominante nas medições de distorção de rede em nanopartículas que mesmo dopando a magnetita com 10% de TR, pode não aumentar a cristalinidade significativamente para mostrar a distorção da rede (ZHANG et al., 2017).

Sendo assim, para melhorar a cristalinidade, é necessário tratar termicamente estas amostras para mostrar a mudança de posição do pico se houver distorção da rede (CHEN et al., 2008), e também para avaliar a evolução da estrutura das amostras, a fim de melhor compreender a distribuição de TR, Hf e Ni. Então as NPs pura e dopadas com 10% de TR foram aquecidas a 500°C por 4 h sob vácuo e as medidas de DRX foram realizadas e analisadas e são discutidas logo a seguir.

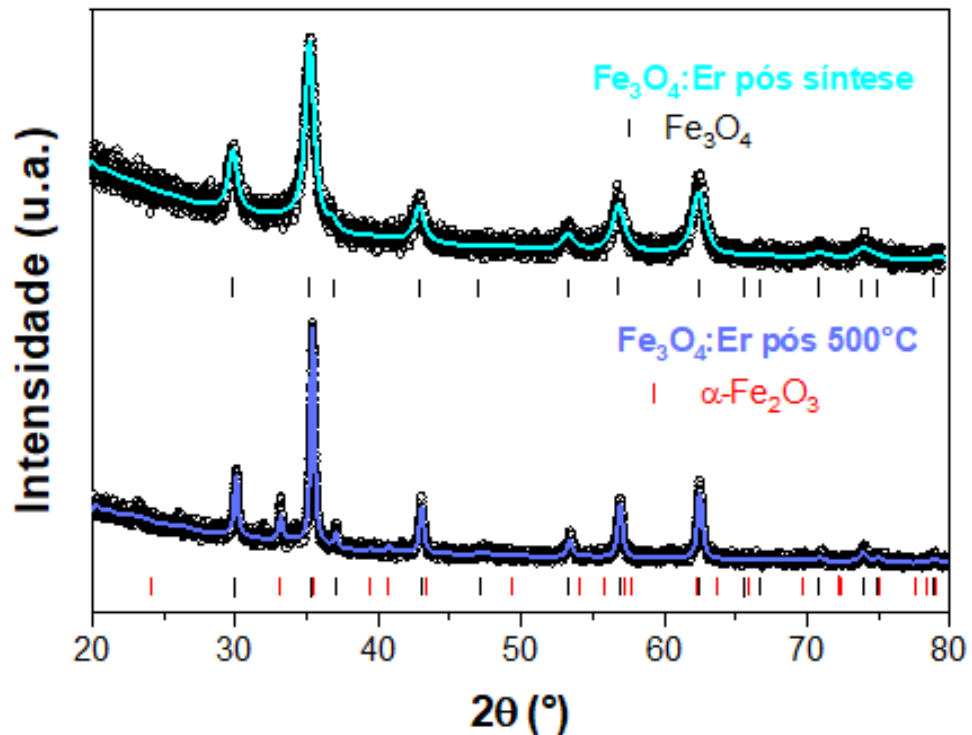
Na figura 4.4 mostra que a técnica de CP com o aumento da temperatura apresentou um aumento no grau de cristalinidade já que os picos estão mais afunilados, resultando no crescimento do tamanho do cristalito de 9 para 33,8 nm. Também é possível verificar que não resultou numa fase secundária, o que é provável acontecer, já que outros óxidos de ferro originam-se a partir do tratamento térmico de outro óxido de ferro, como é no caso da hematita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

FIGURA 4.4 – Difratomogramas de Fe_3O_4 pura pós-síntese e pós-tratamento térmico.



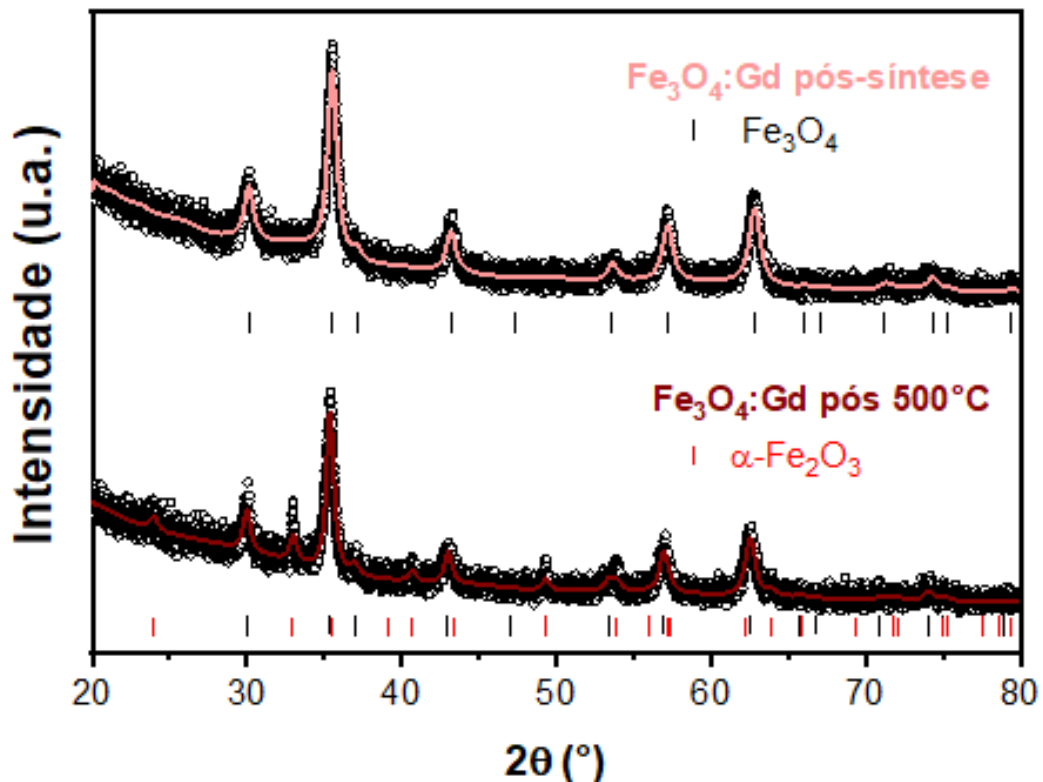
Na figura 4.5 pode-se observar os difratogramas refinados da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ pós síntese e após tratamento térmico.

FIGURA 4.5 – Difratomogramas de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ pós-síntese e depois de tratamento térmico a 500°C por 4h.



Nos difratogramas da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ percebe-se que após o tratamento térmico, a amostra apresenta processo de oxidação, resultando numa fase secundária da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), e que também melhorou o grau de cristalinidade. Além disso, houve aumento do tamanho médio do cristalito da magnetita para aproximadamente 29 nm.

FIGURA 4.6 – Difratogramas de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Gd}$ pós-síntese e depois de tratamento térmico a 500°C por 4h.

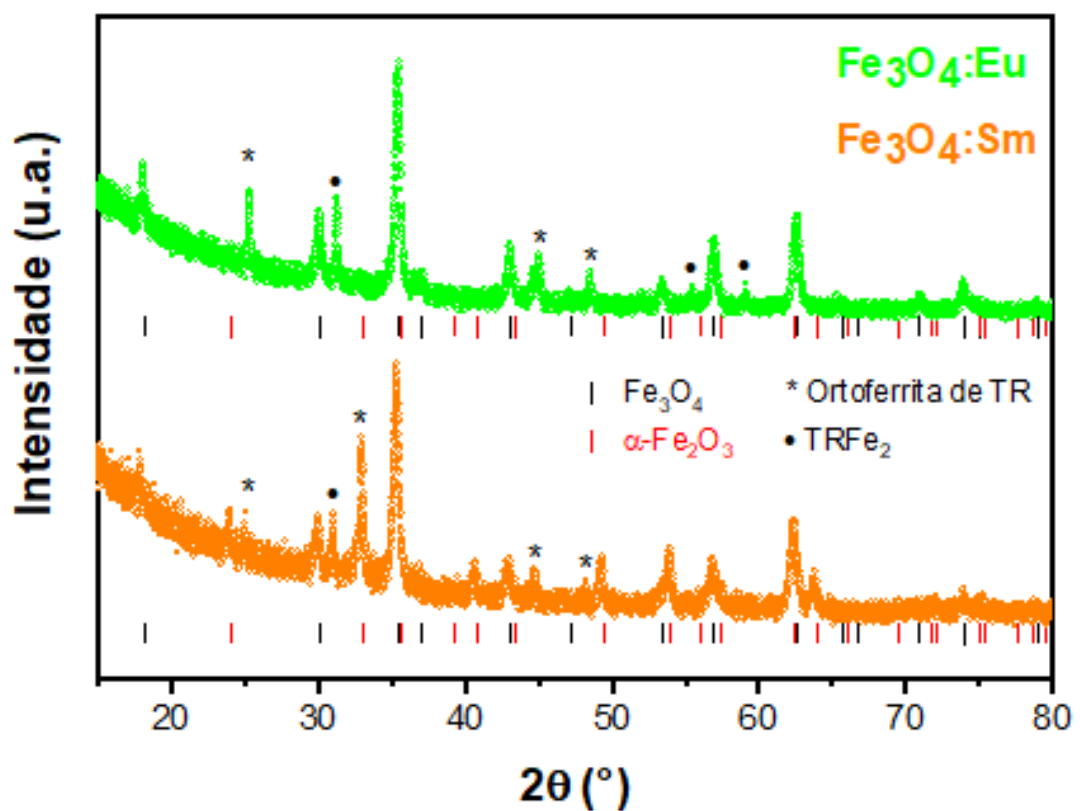


Percebe-se que após o tratamento térmico das amostras todas as magnetitas apresentaram maior cristalinidade, as amostras produzidas Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Gd}$ por CP apresentaram o tamanho de aproximadamente 33,8; 29,1 e 15,8 nm, respectivamente após tratamento térmico. Além disso, a amostra passou por um processo de oxidação, formando a fase da hematita (nas magnetitas dopadas), quando há a adição de alguma impureza, neste caso o dopante, a amostra pode ser mais suscetível a oxidação (BLAKE et al., 1966). É possível que tenha outras fases além dos óxidos de ferro, entretanto, a temperatura de tratamento ainda foi baixa para apresentar estas fases secundárias.

A figura 4.7 representa os difratogramas de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Eu}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Sm}$ após o tratamento térmico, diferente dos outros dois dopantes terras raras, o európio e o

samário apresentaram além das fases da magnetita e hematita, fases ortorrômbicas correspondentes as ortoferritas de terras raras (MAREZIO; REMEIKA; DERNIER, 1970) sugerindo que a magnetita dopada com TR pode ser uma fase metaestável, formando aglomerados halos amorfos de híbridos do TR correspondente com ou sem ferro em temperaturas medianas de tratamento térmico (FLEET, 1982; PRATHAPANI et al., 2014; ZHANG et al., 2017).

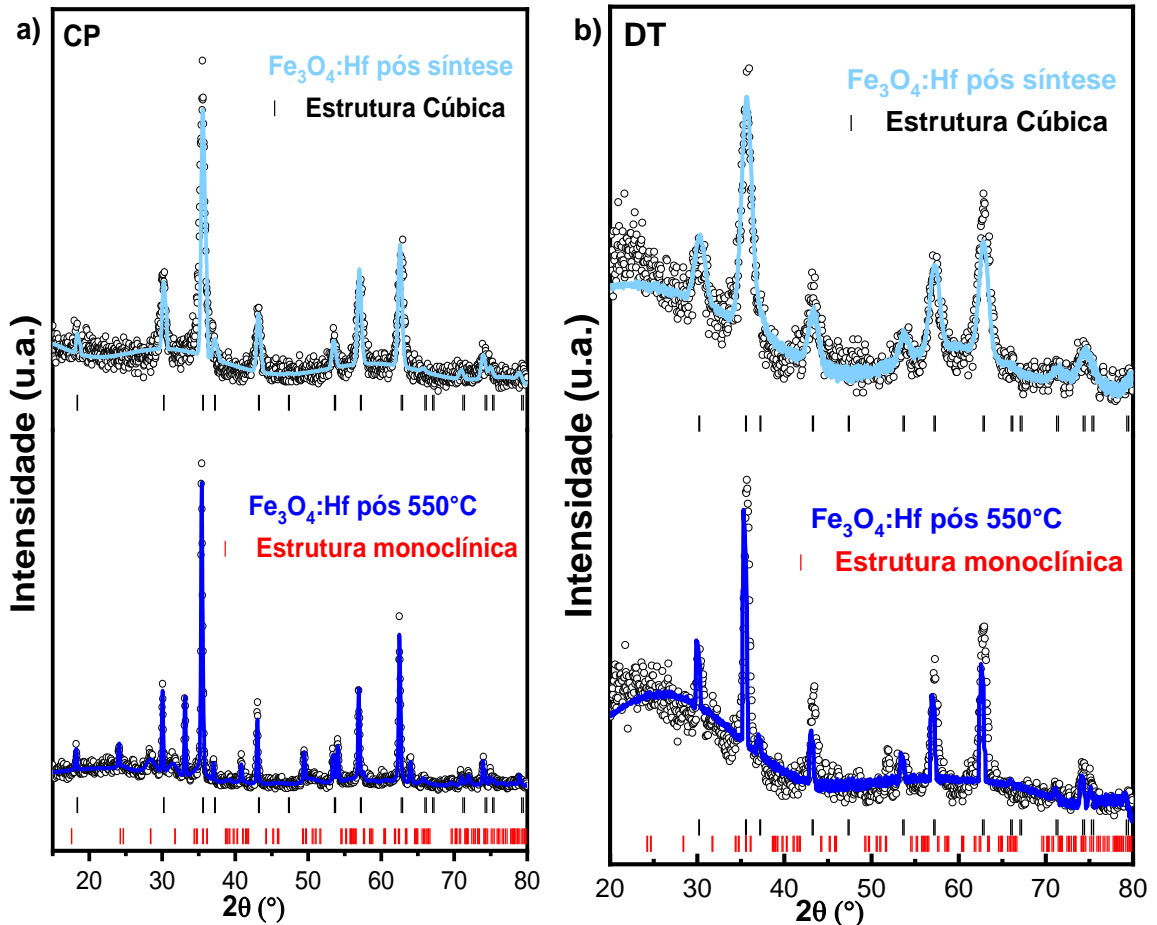
FIGURA 4.7 – Difrátogramas de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Eu}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Sm}$ após tratamento térmico a 500°C por 4h.



Continuando com as produções de magnetitas dopadas e pensando nas análises CAP, as amostras dopadas com Hf foram produzidas pelos métodos de CP e DT.

A figura 4.8 apresenta os resultados dos difratogramas das magnetitas dopadas com 10% de Hf ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$) antes e depois do tratamento térmico (550°C por 12h) produzidas por CP e DT.

FIGURA 4.8 – Difratogramas das nanopartículas dopadas com Hf produzidas por a) CP e b) DT pós-síntese e depois do tratamento térmico com ajuste pelo método de Rietveld (curvas em azuis).



Em relação às amostras dopadas com 10% Hf produzidas por CP conforme é mostrado na figura 4.8a, os difratogramas apresentaram uma única fase (cúbica) para a amostra pós-síntese com cristaltos de tamanho médio de 10,9 nm, após o tratamento térmico é possível notar um percentual de HfO₂ na estrutura monoclinica (WANG et al., 2016), que precisou passar por um tratamento térmico para cristalizar e ser demonstrado no difratograma.

O refinamento dos padrões de DRX mostraram que os parâmetros de rede da fase principal têm a tendência de aumentar ligeiramente o que indica a incorporação substitucional do Hf à estrutura. O tamanho médio dos cristaltos também foi calculado, é de aproximadamente de 28,5 nm após aumentar a temperatura.

Para a amostra produzida por DT (Figura 4.8b) mostra uma alta projeção no início do difratograma indicando uma possível segregação de HfO₂ amorfo ou material orgânico que é produzido devido a síntese adotada. O refinamento dos

difratogramas apresenta apenas uma estrutura cúbica e o grupo espacial Fd3m antes do tratamento térmico.

Percebe-se também uma diferença no tamanho médio do cristalito que passa de 4,1 para 14,2 nm com o tratamento térmico.

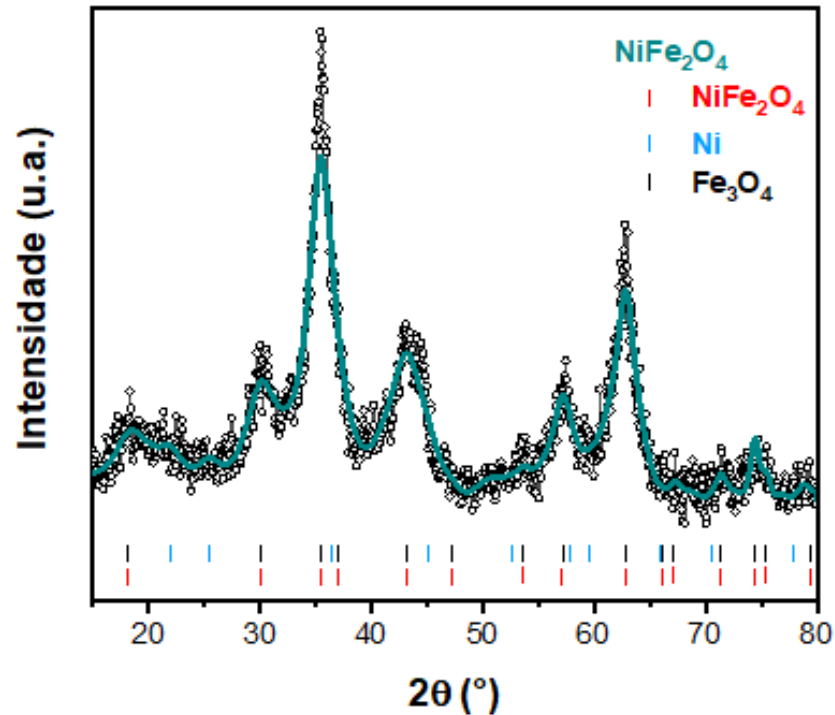
Comparando as quatro amostras, percebe-se que as amostras feitas por CP apresentaram um maior grau de cristalinidade antes e depois do tratamento térmico, inclusive é possível visualizar as fases secundárias. Entretanto, as amostras feitas por DT apresentaram partículas com cristalitos bem pequenos, porém os difratogramas apresentam um efeito que aparenta ter um material amorfo, o que poderia atrapalhar nas demais caracterizações.

A rede cristalina do óxido de háfnio é conhecido por ser distorcido por defeitos, principalmente pelas vacâncias de oxigênio, quando a partícula é menor que 4 nm, as partículas parecem ser amorfas nessa escala (NIELSEN, 2004). Portanto, assume-se que a formação de aglomerados amorfos de háfnio são menores pós síntese, que é representado pelas projeções de halo amorfo nos espectros de DRX de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ sintetizada.

Deve ser apontado que, embora o DRX permita entender a natureza geral da dopagem, isto é, evidenciar a preferência da formação de aglomerados de óxidos sobre a substituição de íons, não ajuda a localizar aglomerados de háfnio. Sua localização, entretanto, é crucial para avaliar o potencial do material para um tratamento combinado de hipertermia e radioterapia.

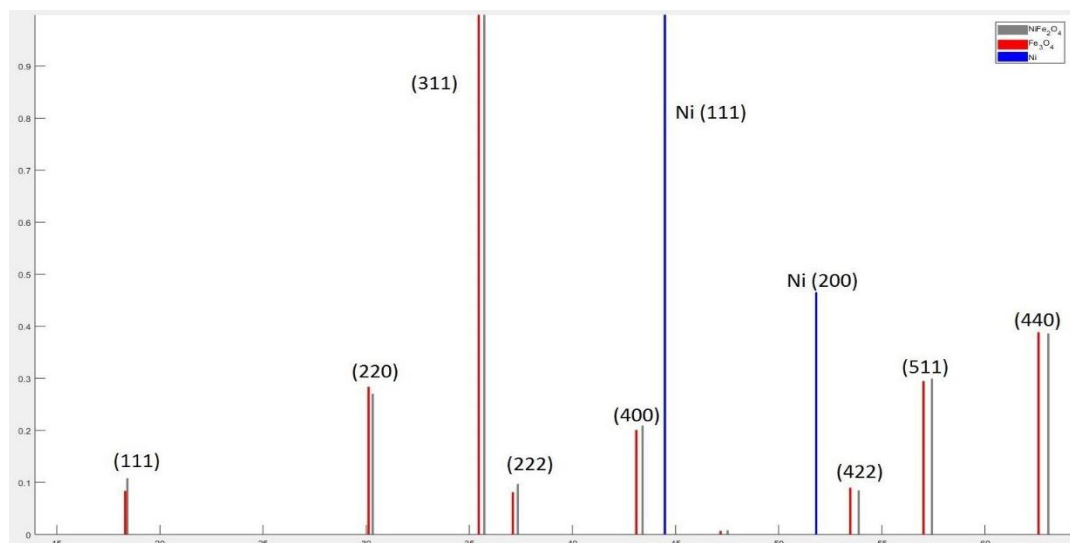
A amostra de NiFe_2O_4 foi feita pelo método de decomposição térmica. Na figura 4.9 encontramos o espectro de difração de raios X, que mostra de antemão a formação de fase única de Fd3m confirmando a estrutura de NiFe_2O_4 , porém quando é feito o refinamento é possível visualizar pequenas projeções no difratograma de níquel metálico possivelmente, segregado na estrutura.

FIGURA 4.9 – Difratomogramas das nanopartículas de NiFe_2O_4 produzidas por DT pós-síntese.



Os planos cristalográficos de Fe_3O_4 e NiFe_2O_4 são bem parecidos (Figura 4.10), já que o Ni^{2+} substitui Fe^{2+} na estrutura da magnetita, com isso, não é possível determinar que houve formação dessas duas fases somente com DRX, porém pode-se alegar que houve a formação da fase de ferrita com tamanho médio de cristalito de 5,74 nm.

FIGURA 4.10 – Picos de padrão de difração de raios X referentes a NiFe_2O_4 (em cinza), Fe_3O_4 (em vermelho) e níquel (em azul).

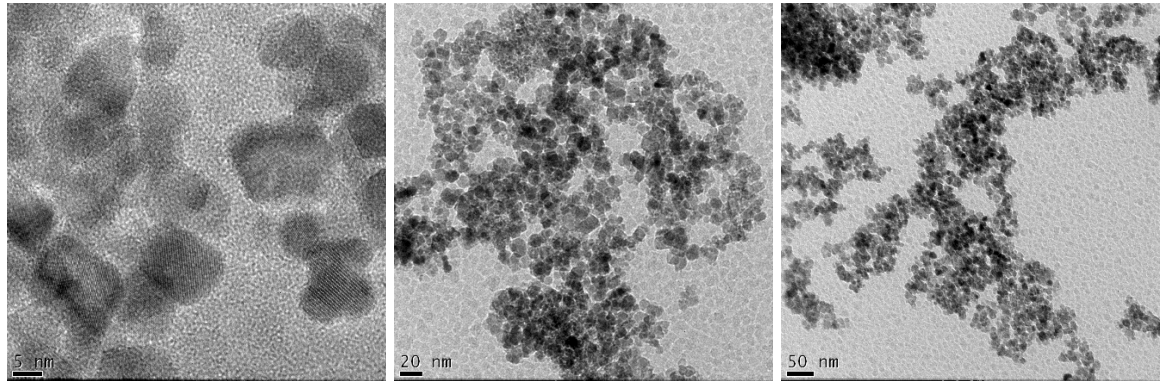


Fonte: SUBRAMANYAM, 1971; FLEET, 1981; OWEN; YATES, 1936.

4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A morfologia dos particulados foi observada pela MET dos pós das magnetitas puras produzidas por CP, e são apresentadas nas figuras 4.11 e 4.12.

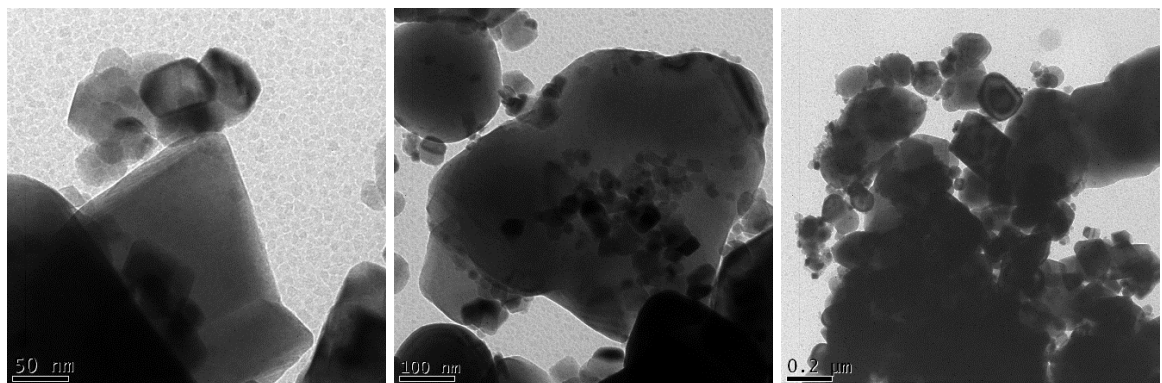
FIGURA 4.11 – Imagem do MET da amostra Fe_3O_4 produzida por CP pós-síntese com 3 escalas diferentes.



Não é possível construir uma gaussiana para avaliar o tamanho médio da partícula desta amostra devido à irregularidade e sobreposição das nanopartículas. Porém pela escala do microscópio (canto inferior esquerdo das imagens) pode-se dizer que as partículas têm aproximadamente 10 nm, que comparando com os resultados da tabela 4.1 confirma que os valores calculados estão de acordo com as medidas de MET. Também é possível notar que as NPs não apresentam formas uniformes e sim uma mistura de esférico e semiesférico (HOUSHIAR et al., 2014; RAFIQUE et al., 2013).

Também foram realizadas medidas de MET das magnetitas puras após tratamento térmico e são ilustradas na figura 4.12.

FIGURA 4.12 – Imagem do MET da amostra Fe_3O_4 produzida por CP após tratamento térmico com 3 escalas diferentes.

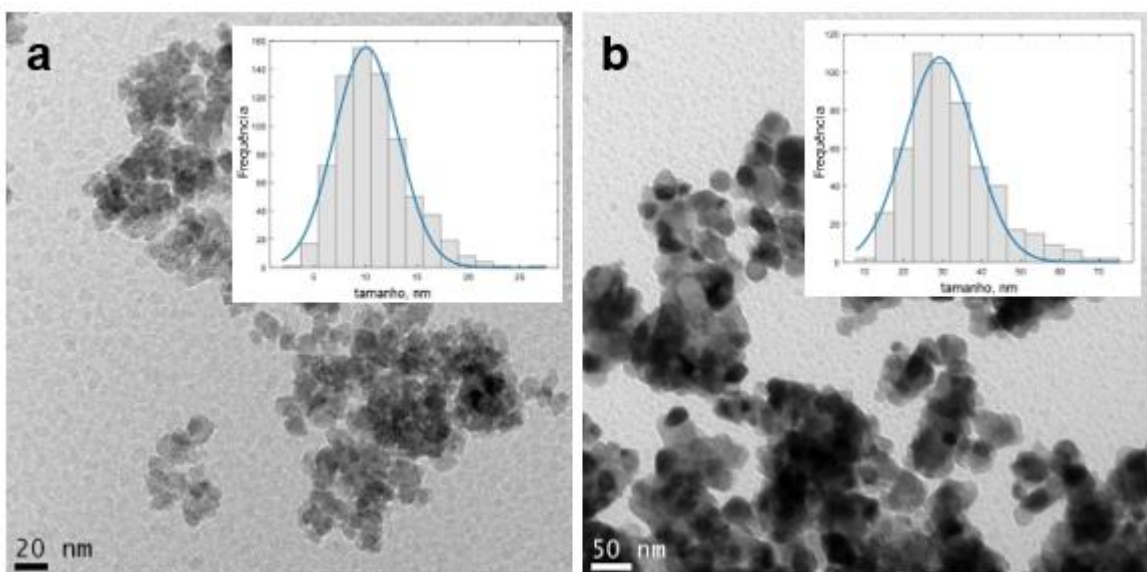


Comparando as figuras 4.11 e 4.12, percebe-se que não há tanta diferença no formato, entretanto, com o aquecimento houve crescimento das partículas e até formação de aglomerados, inclusive, na figura 4.12 mostra uma aparência bem diferente das nanopartículas, que agora após o tratamento térmico, mostrou uma variedade de tamanhos, inclusive com partículas em tamanhos microscópicos.

O método de coprecipitação possui diversas vantagens por ser uma técnica muito simples e de baixo custo, entretanto possui uma grande desvantagem em relação ao controle na distribuição de tamanho das partículas, principalmente após tratamento térmico, formando uma variedade de tamanhos e aglomerados particulados.

A figura 4.13 mostra os resultados das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ produzida por CP pós-síntese e após tratamento térmico, e é possível observar uma mistura de formatos esféricos e semiesféricos, com isso revela-se que a síntese adotada segue um padrão para o formato das NPs. A distribuição do diâmetro médio das NPs, levando em consideração a curva gaussiana, é de aproximadamente 10 nm pós-síntese e 30 nm depois do tratamento térmico o que confirma com os resultados de DRX (HOUSHIAR et al., 2014; RAFIQUE et al., 2013).

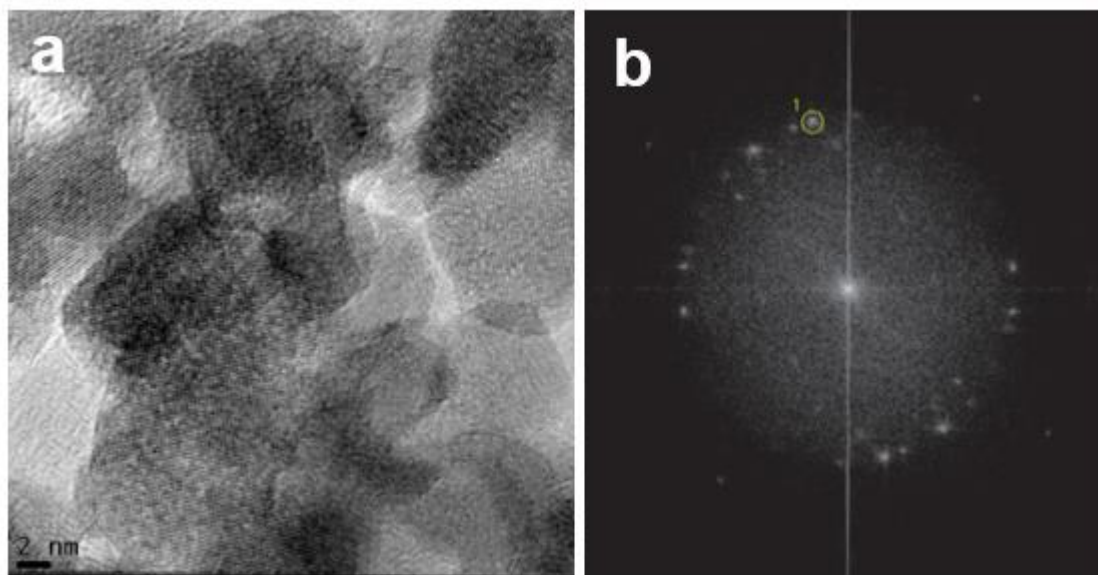
FIGURA 4.13 – Imagens de MET da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ produzida por CP e medida **a)** pós-síntese e **b)** depois do tratamento térmico com a distribuição do diâmetro médio das NPs calculada por uma Gaussiana.



As nanopartículas de magnetita sintetizadas com e sem dopagem de érbio foram observadas pelo MET. O efeito do dopante no crescimento das nanopartículas de magnetita foi suprimido. Mesmo antes e após tratamento térmico, a amostra apresentou aproximadamente os mesmos tamanhos de partículas com ou sem dopante. É esperado neste tipo de dopagem que o tamanho da partícula com dopante seja maior que a pura (ZHANG et al., 2017), entretanto é possível que além dos óxidos de ferro, tenham formado aglomerados de algum composto de Er, que ainda não foi possível visualizar microscopicamente ou que ainda está estruturalmente amorfo.

Também foram realizadas análises de alta resolução de MET juntamente com padrão de transformação rápida de Fourier (FFT) que são apresentadas na figura 4.14. O plano que foi identificado corresponde a um plano característico de Fe_3O_4 , confirmando os resultados de DRX.

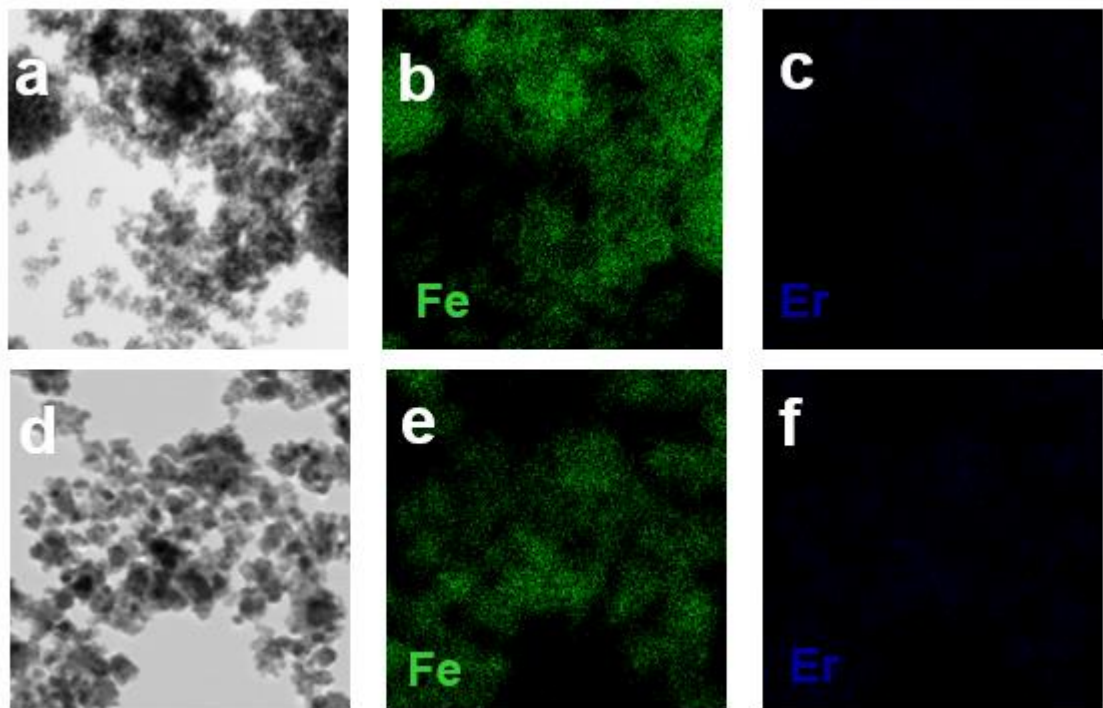
FIGURA 4.14 – a) Imagens de MET mostrando a estrutura cristalina de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ produzida por CP pós-síntese. **b)** Alta resolução das imagens de MET com indicações de reflexão de Fe_3O_4 .



Para esta mesma amostra também foi possível a realização de medições de EDS. A figura 4.15 (a, b e c) representa a amostra pós-síntese, para o elemento Fe demonstra-se a coloração verde e, para o elemento Er em coloração azul, é possível visualizar uma pequena quantidade de terra rara. Entretanto, para a amostra após tratamento térmico de 500°C (Figura 4.15d, e e f), já é notável uma quantidade considerável de Er, o que é possível considerar que antes do tratamento

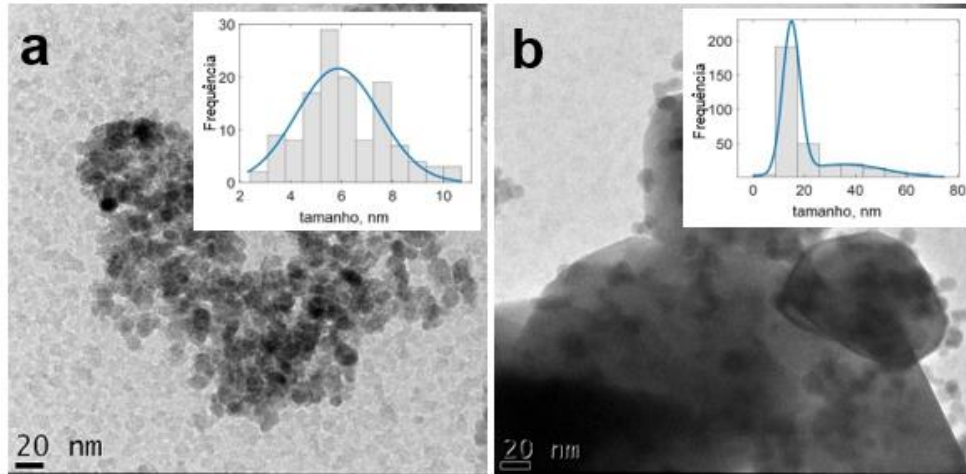
térmico, a quantidade de Er é mostrado com menos clareza, porém no DRX ainda não é possível perceber a formação de fases secundárias correspondentes ao Er, talvez trazendo como hipótese a possibilidade de aumento de temperatura para visualizar possíveis formações de compostos de Er através da cristalografia.

FIGURA 4.15 – Imagens de EDS da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ pós-síntese (a, b, c) e depois do tratamento térmico de 500°C (d, e, f).



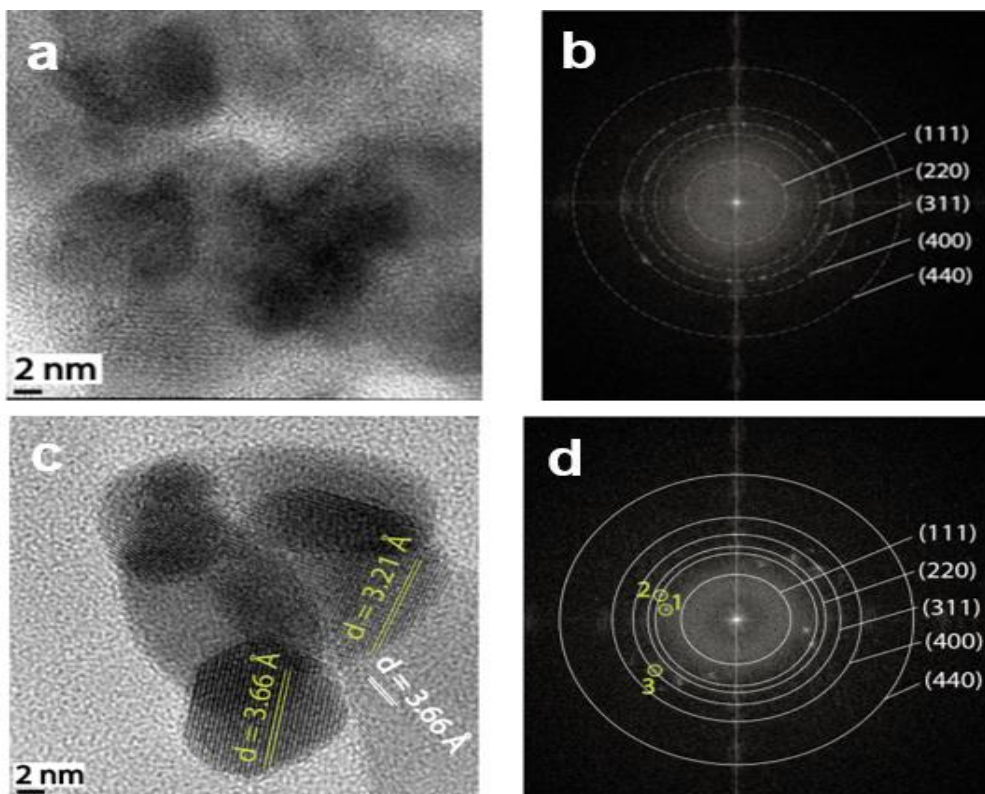
Para as amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ produzidas pela técnica CP, a figura 4.16 mostra a técnica de MET pós-síntese (a) e após tratamento térmico (b). Na figura 4.16a apresenta-se as NPs com formatos esféricos e semiesféricos e a distribuição dos diâmetros entre 5-7 nm representado por uma Gaussiana. No entanto para a figura 4.15b é possível observar também NPs no formato bastão, que indica a presença de outra estrutura pós 550°C . Além do aumento das NPs também observa-se no DRX o estreitamento dos picos.

FIGURA 4.16 – Imagens de MET da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ produzida por CP, **a)** pós-síntese e **b)** após tratamento térmico com distribuição do diâmetro médio das NPS correspondentes calculada por uma Gaussiana.



Uma análise detalhada das imagens MET e da estrutura cristalina das partículas foi realizada. Para cada amostra, foram analisadas cerca de 20 imagens em busca de peculiaridades. Os padrões típicos de amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ são mostrados na figura 4.17.

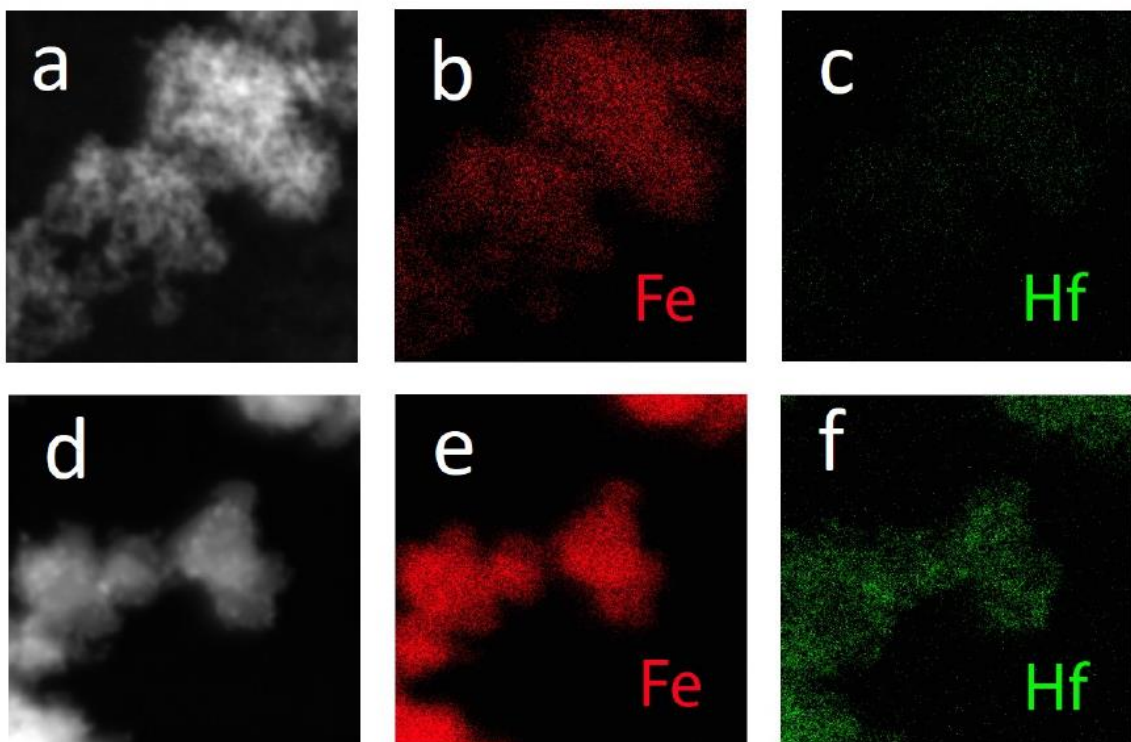
FIGURA 4.17 – Imagens de MET de alta resolução mostrando a estrutura cristalina de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ produzida por CP antes **(a)** e após **(c)** tratamento térmico. TF das imagens com indicações de reflexões Fe_3O_4 **(b, d)**.



Para as amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ sintetizadas, não foram encontradas peculiaridades evidentes que pudessem ser atribuídas à presença de HfO_2 na forma cristalina nas amostras. No entanto, isso é provavelmente devido à tendência do háfnio de manter a estrutura amorfa quando se transforma em grãos em nanoescala.

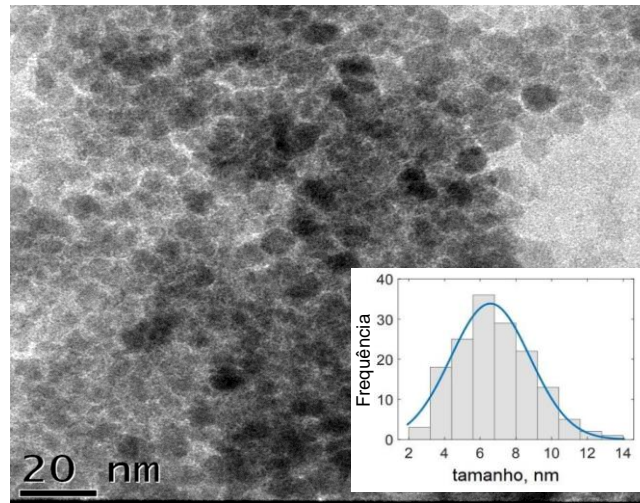
Através do EDS foi possível analisar a distribuição dos elementos utilizados para produção das amostras $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ produzidas por CP. Na figura 4.18 as imagens b e c mostram a distribuição do Fe e do Hf pós-síntese, como pode ser observado existe uma distribuição ambígua do Hf (Figura 4.18c) o que confirma com os resultados no difratograma pós síntese (Figura 4.8a). No entanto, as imagens pós-tratamento térmico (d, e e f) apresentam uma segregação do elemento Hf após o tratamento térmico, confirmando os resultados de DRX (Figura 4.8a), indicando a estrutura monoclinica do HfO_2 .

FIGURA 4.18 – Imagens de EDS da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ pós-síntese (a, b, c) e após tratamento térmico de 550°C (d, e, f).



As imagens obtidas a seguir são referentes às amostras de NiFe_2O_4 . As imagens de MET (Figura 4.19) permitem observar que as NPs têm distribuição de tamanho relativamente estreita, e seu tamanho médio é de aproximadamente 6 nm, o que coincide com os dados de DRX.

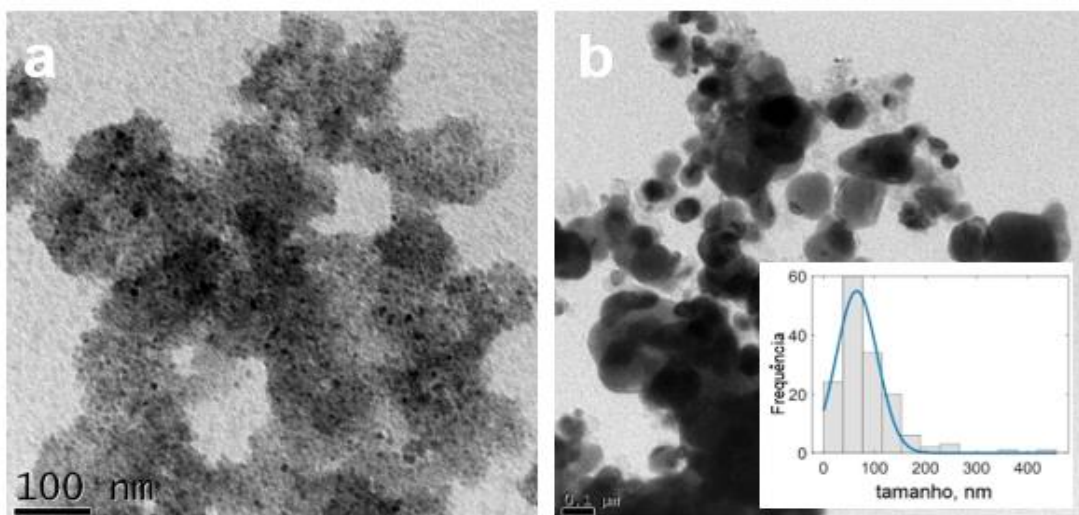
FIGURA 4.19 – Imagens de MET da amostra NiFe_2O_4 produzida por DT pós-síntese com distribuição do diâmetro médio das NPs correspondentes calculada por uma Gaussiana.



O histograma apresenta tamanhos variando entre 2 e 14 nm, porém percebe-se uma melhor distribuição de tamanho em 6 nm e uniformidade em relação ao formato da partícula. Estes resultados comprovam que o método de decomposição térmica é uma das técnicas mais adequadas para produção de nanopartículas.

Para avaliar a evolução da estrutura da amostra, a fim de melhor compreender a distribuição de Ni, o pó foi tratado termicamente a 500°C . A morfologia das amostras e distribuições de tamanho foram posteriormente sondadas com MET, como mostrado na figura 4.20.

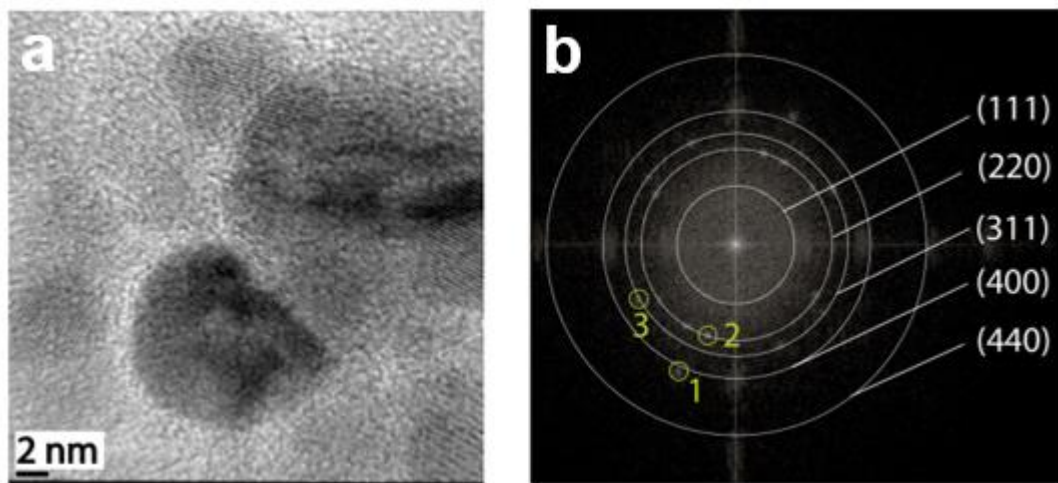
FIGURA 4.20 – Imagens de MET da amostra NiFe_2O_4 produzida por DT pós-síntese **a)** e após tratamento térmico **b)** com distribuição do diâmetro médio das NPs correspondentes calculada por uma Gaussiana.



Após a síntese, as partículas mostraram ter forma esférica. As amostras após o tratamento térmico praticamente se tornaram micropartículas, resultando num tamanho médio de partícula de aproximadamente 80 nm e formando aglomerados.

Uma análise mais detalhada das imagens MET e da estrutura cristalina das partículas foi realizada para busca de peculiaridades e também para verificar os planos cristalinos. Os padrões típicos de amostra são mostrados na figura 4.21.

FIGURA 4.21 – Imagens de MET de alta resolução mostrando a estrutura cristalina de NiFe_2O_4 produzida por DT **a)** após síntese **b)** TF das imagens com indicações de reflexões.



As amostras de NiFe_2O_4 apresentaram alguns resultados interessantes. As peculiaridades que foram encontradas (semelhantes à reflexão 1 destacada na Figura 4.21b) incluem a reflexão correspondente à distância interplanar de aproximadamente 2 Å que pode ser atribuída à formação de minúsculas especificações metálicas de Ni (plano cristalino 111). Nota-se aqui que o DRX não permitiu detectar Ni metálico nas amostras sintetizadas por DT. Além disso, muitos trabalhos dedicados à síntese de $(\text{Ni},\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ não são acompanhados por qualquer análise de estrutura diferente de DRX. Isso implica que as partículas metálicas permanecem lá e questiona a proporção nominal de íons Fe^{2+} e $(\text{Ni},\text{Co})^{2+}$ nessas amostras (GABAL; ATA-ALLAH, 2004; KURTAN et al., 2016).

Se comparar os valores calculados do tamanho de cristalito por DRX com os valores medidos aproximados do tamanho das nanopartículas (Tabela 4.3), é possível ver uma diferença principalmente nas amostras $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ e NiFe_2O_4 mostraram grandes diferenças, entretanto, todas amostras aumentaram o tamanho da partícula após o tratamento térmico.

TABELA 4.3 – Valores calculados dos tamanhos de cristalitos (DRX) com comparativo dos valores aproximados do tamanho das partículas (MET) das amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ e NiFe_2O_4 pós síntese e após tratamento térmico.

Amostras		DRX (nm)	MET (nm)
$\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ por CP	pós síntese	11,2	10,0
	após TT	29,1	29,5
$\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ por CP	pós síntese	10,7	6,0
	após TT	38,2	18,0
NiFe_2O_4 por DT	pós síntese	3,0	6,5
	após TT	-	80,0

4.3 Espectroscopia de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (CAP)

4.3.1 Magnetita dopada com 10% de érbio ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$) por CP

Das amostras de NPs sintetizadas com terras raras a que foi possível medir por CAP foi a $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$, devido a problemas vinculados à pandemia de COVID-19, houve a suspensão de compostos químicos importantes para medição, que foi o caso do In-111. A figura 4.22 apresenta os resultados de CAP que foi medido a 77 K pós síntese, logo em seguida foi realizado tratamento térmico de 500°C por 4h e foram realizadas as medidas com temperaturas entre 473 K e 823 K, em seguida, a amostra foi resfriada e as medições foram realizadas entre 673 K e 77 K.

As funções $R(t)$ (Equação 3.6) foram ajustadas com dois sítios na subida e na descida da temperatura. Como é observado, a estrutura cristalina torna-se mais organizada na descida da temperatura (Tabela 4.4), pois o efeito de superfície das NPs apresentadas diminui causando menos interferência no núcleo de prova (^{111}In).

FIGURA 4.22 – Espectros de perturbação obtido pela espectroscopia CAP utilizando o núcleo de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ em diferentes temperaturas, com aquecimento de 473 K até 823 K, depois resfriamento de 673 K até 77 K da esquerda para a direita.

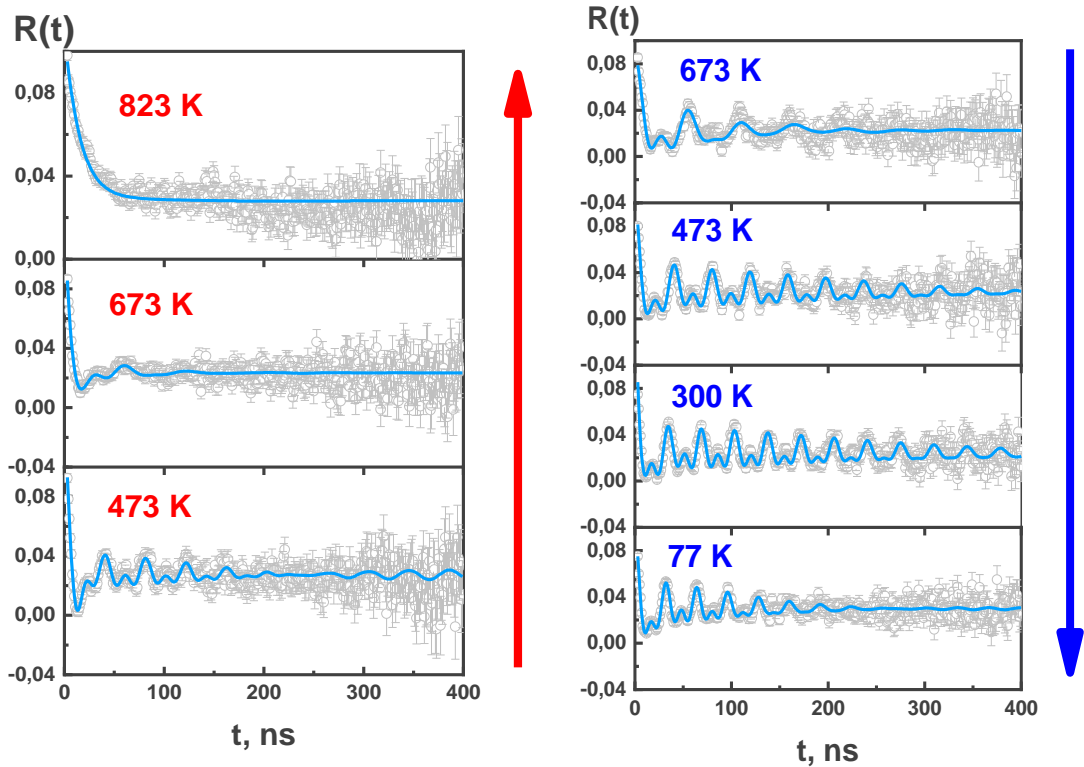


TABELA 4.4 – Parâmetros hiperfinos ajustados da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ em diferentes temperaturas com dados da frequência hiperfina quadrupolar (ν_Q), parâmetro de assimetria (η), distribuição das frequências (δ) e frequência hiperfina magnética (ν_M).

	Temp. (K)	Sítio 1				Sítio 2			
		Fração (%)	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)	ν_M (MHz)	ν_Q (MHz)	δ (%)
	77 K pós síntese	-	-	-	-	100	29,1	-	55,7
	77 K pós TT	82,9	173,6	0,5	44,0	17,1	31,6	4,7	3,2
aquecendo	473	84,4	110,9	0,9	55,6	15,6	24,6	4,2	1,5
	673	90,7	103,1	0,4	73,5	9,3	16,3	5,3	8,8
	823	98,5	$\approx 5,0$	0,1	82,4	1,5	7,6	$\approx 0,1$	12,1

(continua)

(continuação)

		Sítio 1				Sítio 2			
	Temp. (K)	Fração (%)	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)	ν_M (MHz)	ν_Q (MHz)	δ (%)
resfriando	673	19,4	39,2	0,0	50,0	80,6	18,2	0	22,0
	473	70,6	154,3	0,0	68,6	29,4	25,5	2,1	1,4
	300	80,9	158,0	0,0	67,3	19,1	29,1	1,5	1,5
	77	64,7	131,9	0,6	41,9	36,3	31,3	3,6	2,5

Para a medida feita a 77 K do pó após a síntese foi observada uma fração com interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética $\nu_M \sim 29 \text{ MHz}$ para a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$, o que foi atribuído à estrutura cristalina de Fe_3O_4 , com base na frequência do CAP relatada encontrada para grandes quantidades de Fe_3O_4 e com abundância de cerca de 100% correspondente a núcleos de ^{111}In em sítios de Fe em Fe_3O_4 cristalino formada nas nanopartículas.

Após o processo de tratamento térmico foi possível observar mudanças em relação à organização cristalina. Na mesma temperatura anteriormente medida (77 K) foi possível observar uma fração com abundância em torno de 17,1% que apresenta frequências quadrupolar elétrica e dipolar magnética com valores diferentes de $\nu_Q \sim 5 \text{ MHz}$ e $\nu_M \sim 32 \text{ MHz}$ e pode ser atribuída à sonda radioativa que ocupa sítios de Fe em partículas de estruturas de óxidos de ferro com base na frequência do CAP relatada na literatura (ASAI et al., 1990). Além disso, também é demonstrado que a amostra se oxida, mesmo selada à vácuo, o que pode ser atribuída à temperatura de tratamento térmico com a adição de impurezas (dopantes). A outra fração com abundância de cerca de 83% foi ajustada com uma frequência quadrupolar elétrica de $\nu_Q \sim 174 \text{ MHz}$, com uma larga distribuição ($\delta = 44\%$) e foi atribuída às sondas de ^{111}In na região próxima da superfície com estrutura cristalina deformada, onde estão presentes defeitos cristalinos formados por aglomerados amorfos.

Com o aumento da temperatura, é possível ver diminuição da frequência dipolar magnética, comportamento que é facilmente distinguível. À medida que a temperatura de medição vai se aproximando à temperatura de Curie ($T_C = 853 \text{ K}$), a amostra apresenta comportamento paramagnético com frequências se

aproximando ao valor nulo (CARBONARI; MESTNIK-FILHO; SAXENA; 2011). Quando a temperatura é reduzida (673 K) observa-se uma interação de dipolo magnético com uma frequência pura magnética de $\nu_M \sim 18 \text{ MHz}$ que foi atribuído à estrutura cristalina de 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 81% correspondente a núcleos de ^{111}In em sítios de Fe em Fe_3O_4 cristalino formado na região interna das partículas uma boa cristalinidade.

A partir destes parâmetros hiperfinos coletados na tabela 4.4, pode-se afirmar que o sítio 1 e sítio 2 correspondem aos sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente, devido aos valores do η relacionados com a organização dos sítios na estrutura, mostrando que o sítio tetraédrico é mais organizado. Também é possível afirmar que o sítio 2 é um sítio octaédrico devido a presença de Fe^{2+} apresentando frequência magnética (INGLOT et al., 1992; MATOS et al., 2015).

Na temperatura de 473 K, observa-se uma interação quadrupolar elétrica, com uma frequência de larga distribuição de $\nu_Q \sim 154 \text{ MHz}$ que pode ser atribuído às sondas de ^{111}In na perto da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos formados por compostos de óxido de érbio não cristalino (LUPASCU et al., 1994).

A partir dos dados experimentais e utilizando as equações 2.10 e 2.27, é possível definir GCE e campo magnético hiperfino, como mostrado na tabela 4.5 e reforçam os resultados já discutidos e comparados com a literatura (ASAI; OKADA; SEKIZAWA, 1985; INGLOT et al., 1991).

TABELA 4.5 – Parâmetros hiperfinos ajustados da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ em diferentes temperaturas com dados do GCE (V_{zz}) e o campo hiperfino magnético (B_{hf}) calculados com suas respectivas porcentagens de abundâncias.

Temp. (K)	Sítio 1		Sítio 2		
	Fração (%)	V_{zz} (10^{21}V/m^2)	Fração (%)	V_{zz} (10^{21}V/m^2)	B_{hf} (T)
77 K pós síntese	-	-	100,0	-	12,5
77 K pós TT	82,9	10,8	17,1	0,3	13,6

(continua)

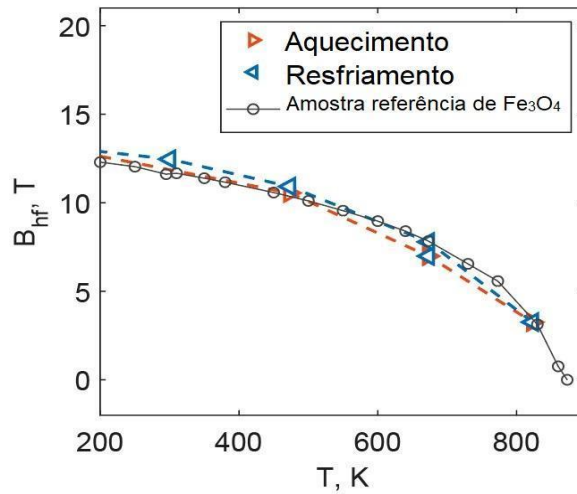
(continuação)

		Sítio 1		Sítio 2		
	Temp. (K)	Fração (%)	V_{zz} ($10^{21}V/m^2$)	Fração (%)	V_{zz} ($10^{21}V/m^2$)	B_{hf} (T)
aquecendo	473	84,4	6,9	15,6	0,3	10,5
	673	90,7	6,4	9,3	0,3	$\approx 7,0$
	823	98,5	0,3	1,5	$\approx 0,0$	3,3
resfriando	673	19,4	2,4	80,6	0,0	7,8
	473	70,6	9,6	29,4	0,1	10,9
	300	80,9	9,8	19,1	0,1	12,5
	77	64,7	8,2	35,3	0,2	13,4

A evolução do campo magnético hiperfino com a temperatura é mostrada na figura 4.23 e segue uma função do tipo Brillouin, semelhante à da amostra de Fe_3O_4 pura. Os valores do campo hiperfino não diferem significativamente entre as amostras dopadas com Er e as amostras puras (MATOS, 2018). Embora o momento angular total do íon Er^{3+} seja 3 vezes maior que o do Fe^{3+} , um aumento aproximado de 6,6% em B_{hf} próximo a 0 K é prognosticado em $Fe_3O_4:Er$ com a ajuda dos dados de CAP. A falta de efeito significativo da presença de Er^{3+} indica que os íons dopantes foram empurrados para as camadas externas das partículas na síntese. Isso se correlaciona com a dominância observada dos sítios distorcidos com V_{zz} amplamente distribuído nos padrões R(t).

Em conformidade com os resultados do MET, a irregularidade das formas das partículas enfatiza a grande parte dos locais distorcidos associados às regiões próximas da superfície onde estão presentes defeitos cristalinos formados por aglomerados amorfos. Em contraste com os dados de DRX, o CAP não permitiu observar qualquer contribuição que pudesse estar associada com hematita altamente cristalina e sem defeitos. Nota-se, no entanto, que as irregularidades estruturais que são menores para o DRX podem ser drásticas para a espectroscopia CAP (RODRIGUES et al., 2021).

FIGURA 4.23 – A evolução do campo magnético hiperfino em função da temperatura mostrada para $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$.



4.3.2 Magnetita dopada com 10% de háfnio ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$) por CP

Os resultados de CAP para a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ sobre a estrutura local e sua evolução após o tratamento térmico são apresentados na figura 4.24. As medidas foram realizadas aquecendo a amostra de 300 K até 823 K depois realizada medida em temperatura ambiente (300 K). As funções $R(t)$ foram ajustadas com dois sítios, sendo um com frequência magnética e outro com a frequência quadrupolar (Tabela 4.6).

FIGURA 4.24 – Espectros de perturbação obtido pela espectroscopia CAP utilizando o núcleo de prova ^{181}Hf (^{181}Ta) da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$ em diferentes temperaturas, juntamente com a representação da transformada de Fourier.

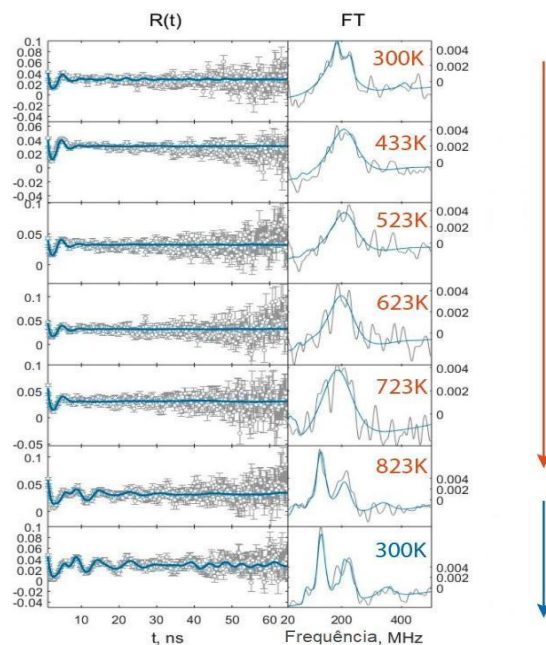


TABELA 4.6 – Parâmetros hiperfinos ajustados da amostra Fe₃O₄:Hf em diferentes temperaturas com dados da frequência hiperfina quadrupolar (ν_Q), parâmetro de assimetria (η), distribuição das frequências (δ) e frequência hiperfina magnética (ν_M).

	Temp. (K)	Sítio 1				Sítio 2			
		Fração (%)	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)	ν_M (MHz)	ν_Q (MHz)	δ (%)
	300 K pós síntese	90,9	798,4	0,8	58,9	9,1	-	834,3	3,8
aquecendo	433	99,0	827,0	0,9	58,8	1,0	13,3	239,5	0,0
	523	98,6	815,3	1,0	55,7	1,4	12,6	305,0	0,0
	623	97,7	782,0	1,0	56,6	2,3	39,9	154,8	0,0
	723	96,2	732,1	1,0	78,6	3,8	19,5	59,5	0,0
	823	93,3	737,0	0,4	24,3	6,7	16,7	193,9	0,0
resfriando	300	81,5	750,6	0,4	17,3	18,5	107,0	153,9	0,0

No caso destes compostos, a alocação do núcleo de prova na rede cristalina para o sítio 1, com maior fração e maior frequência quadrupolar, foi associada ao ¹¹¹In substituindo a posição do átomo de *m*-HfO₂. Os resultados dos parâmetros estão dispostos nas tabelas 4.6 e 4.7, como pode ser visto a fração principal ($\approx 91\%$) após as medidas em altas temperaturas é típica do HfO₂ monoclinico, $\nu_Q \sim 798$ MHz e $\eta = 0,8$. Isso indica que houve uma segregação do dopante háfnio e também do núcleo de prova na estrutura da magnetita (Fe₃O₄), da mesma forma é possível observar que existe um sítio magnético então parte do háfnio permaneceu na matriz estrutural (CARBONARI et al., 2004; MATOS et al., 2015), conforme é demonstrado na tabela 4.7.

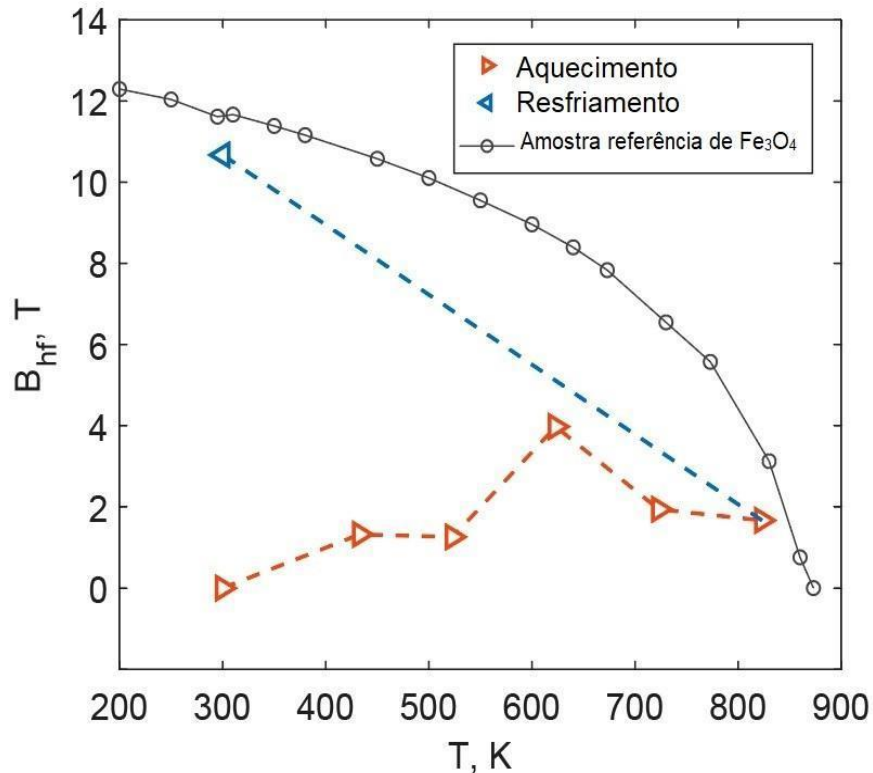
TABELA 4.7 – Parâmetros hiperfinos ajustados da amostra Fe₃O₄:Hf em diferentes temperaturas com dados do GCE (V_{zz}) e o campo hiperfino magnético (B_{hf}) calculados com suas respectivas porcentagens de abundâncias.

		Sítio 1		Sítio 2		
	Temp. (K)	Fração (%)	V_{zz} (10^{21} V/m ²)	Fração (%)	V_{zz} (10^{21} V/m ²)	B_{hf} (T)
aquecendo	300 K pós síntese	90,9	13,0	9,1	13,6	0,0
	433	99,0	13,5	1,0	3,9	1,3
	523	98,6	13,3	1,4	≈ 5,0	1,3
	623	97,7	12,8	2,3	2,5	≈ 4,0
	723	96,2	≈ 12,0	3,8	≈ 1,0	1,9
	823	93,3	12,0	6,7	3,2	1,7
resfriando	300	81,5	12,3	18,5	2,5	10,7

Nas tabelas 4.6 e 4.7 mostram que ambas as frequências são bem distribuídas em temperaturas mais baixas, indicando que ocorre um efeito de superfície nas NPs e após a síntese, a estrutura não estava organizada, ou seja, não houve relaxamento suficientemente para que o núcleo de prova pudesse estar numa estrutura cristalina mais definida, além da distribuição desigual dos íons de Hf em substituição na matriz hospedeira do Fe e defeitos estruturais podem ser responsáveis pelo alto η , atribuindo-o ao sítio distorcido na superfície das NPs. Com isso, leva-se em consideração o fato de que as NPs do HfO₂ estabilizam na estrutura monoclinica em seus tamanhos característicos ≥ 5 nm (abaixo das estruturas metaestáveis como ortorrômbica e tetragonal) (FORKER et al., 2008).

Para avaliar o comportamento do campo hiperfino magnético referente a magnetita, foi realizado um gráfico da evolução do campo magnético hiperfino em função da temperatura, como mostrado na figura 4.25.

FIGURA 4.25 – A evolução do campo hiperfino magnético em função da temperatura para amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Hf}$.



O mais notável neste gráfico (Figura 4.25), é que não foi demonstrado contribuição hiperfina magnética esperada em relação a Fe_3O_4 , demonstrando apenas um campo magnético coerente em 300 K (resfriamento) e em 823 K semelhante a magnetita (MATOS, 2018). Isso implica que na situação de íons Hf estão quase inteiramente em HfO_2 ou em locais com baixo grau de ordenação de spin iônico, como paredes e superfícies de domínio (SALES et al., 2021).

4.3.3 Ferrita de níquel (NiFe_2O_4) por DT

Os resultados de CAP para a amostra NiFe_2O_4 sobre a estrutura local e sua evolução são apresentados nas figuras 4.26 e 4.27. As medidas foram realizadas aquecendo a amostra de 300 K até 823 K, depois medidas foram realizadas resfriando a amostra de 773 K até 373 K. As funções $R(t)$ foram ajustadas com dois sítios, sendo um com frequência magnética e outro com a frequência quadrupolar (Tabela 4.8).

FIGURA 4.26 – Espectros de perturbação obtidos pela espectroscopia CAP utilizando o núcleo de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ da amostra NiFe_2O_4 em diferentes temperaturas, com aquecimento de 300 K até 823 K.

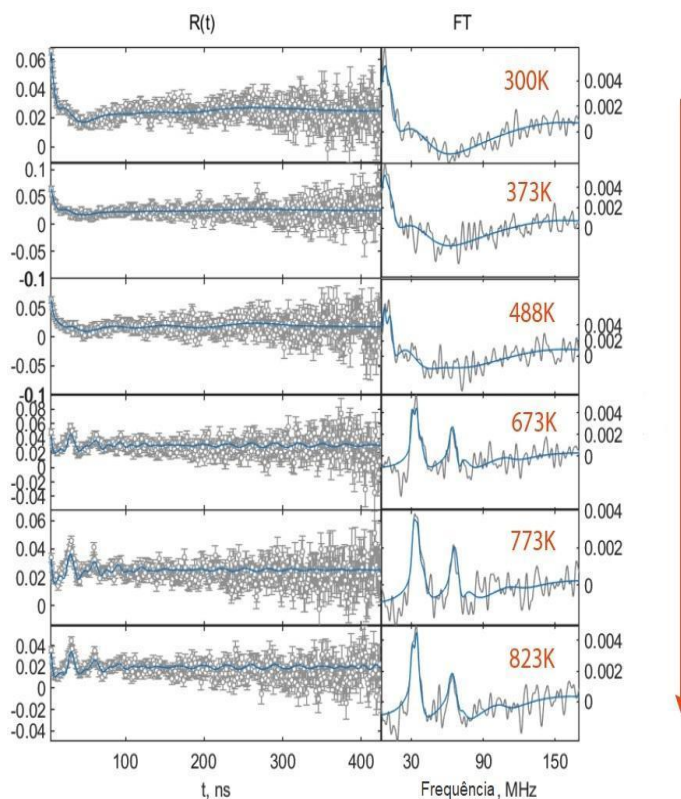


FIGURA 4.27 – Espectros de perturbação obtidos pela espectroscopia CAP utilizando o núcleo de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ da amostra NiFe_2O_4 em diferentes temperaturas, com resfriamento de 773 K até 373 K.

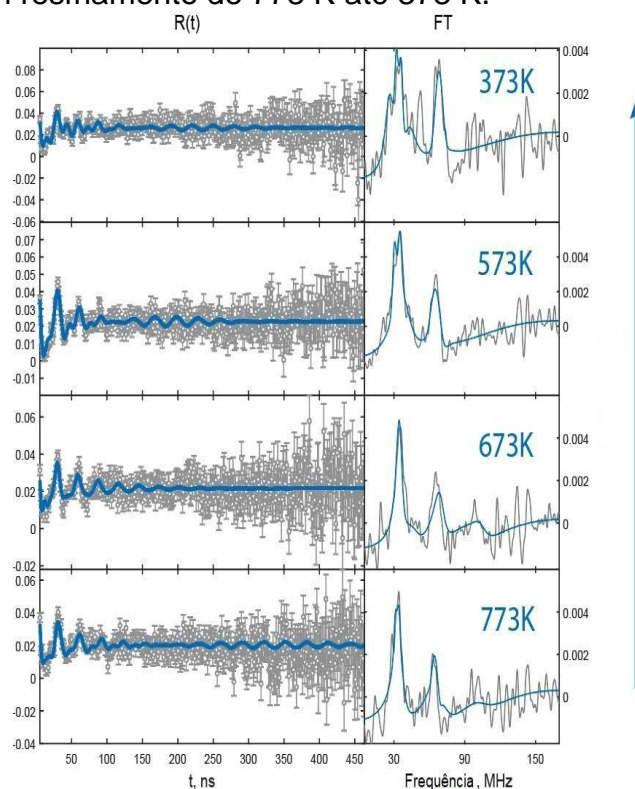


TABELA 4.8 – Parâmetros hiperfinos ajustados da amostra NiFe_2O_4 em diferentes temperaturas com dados da frequência hiperfina quadrupolar (ν_Q), parâmetro de assimetria (η), distribuição das frequências (δ) e frequência hiperfina magnética (ν_M).

		Sítio 1				Sítio 2			
	Temp. (K)	Fração (%)	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)	ν_M (MHz)	ν_Q (MHz)	δ (%)
	300 K pós síntese	87,3	145,3	0,0	74,1	12,7	5,5	12,9	20,9
aquecendo	373	73,1	≈ 195,0	0,0	53,4	26,9	6,6	14,6	23,3
	488	68,8	166,8	0,0	39,1	31,2	5,7	13,0	9,3
	673	71,6	252,3	0,0	19,5	28,4	33,0	6,1	0,9
	773	71,4	261,9	0,0	24,7	28,6	≈ 34,0	5,9	2,6
	823	80,6	241,4	0,0	19,9	19,4	33,0	6,9	0,0
resfriando	773	87,7	233,9	0,0	27,0	12,3	32,9	5,4	0,2
	673	82,5	232,6	0,0	14,8	17,5	45,2	0	12,0
	573	71,8	141,7	1,0	44,4	28,2	≈ 33,0	17,2	3,0
	373	70,1	149,2	0,4	33,6	29,9	34,0	13,8	2,6

Os espectros ajustados consideraram duas frações de sítios ocupados pelos núcleos da sonda. Como é observado, Entre as temperaturas de 673-573 K ocorre uma mudança estrutural na simetria do sistema, pois o efeito de superfície das NPs apresentadas diminui causando menos interferência no núcleo de prova (^{111}In). Esta temperatura pode ser definida por ser após a temperatura de Curie do níquel (627 K), podendo corresponder a localização do núcleo de prova nos sítios de níquel.

Um desses sítios correspondem a uma interação de dipolo magnético (estrutura cúbica) caracterizada por uma frequência magnética com população de fração de local de 17,5% a 673 K (resfriando) que foi atribuída aos núcleos de sonda que substituem os sítios locais de cátions de Fe na região interna das partículas.

O outro sítio foi caracterizado por uma ampla frequência quadrupolar elétrica bem distribuída com uma população de 82,5% a 673 K (resfriando)

correspondente a núcleos de sonda em locais das partículas, podendo ser atribuído a níquel (LIS; NAUMANN; SCHMIDT, 1977).

A partir dos dados experimentais e utilizando as equações 2.10 e 2.27 com dados obtidos pelos trabalhos de Carbonari, Mestnik-Filho e Saxena (2011) e Sommerfeldt et al. (1965), é possível definir o GCE e o campo magnético hiperfino, como mostrado na tabela 4.9.

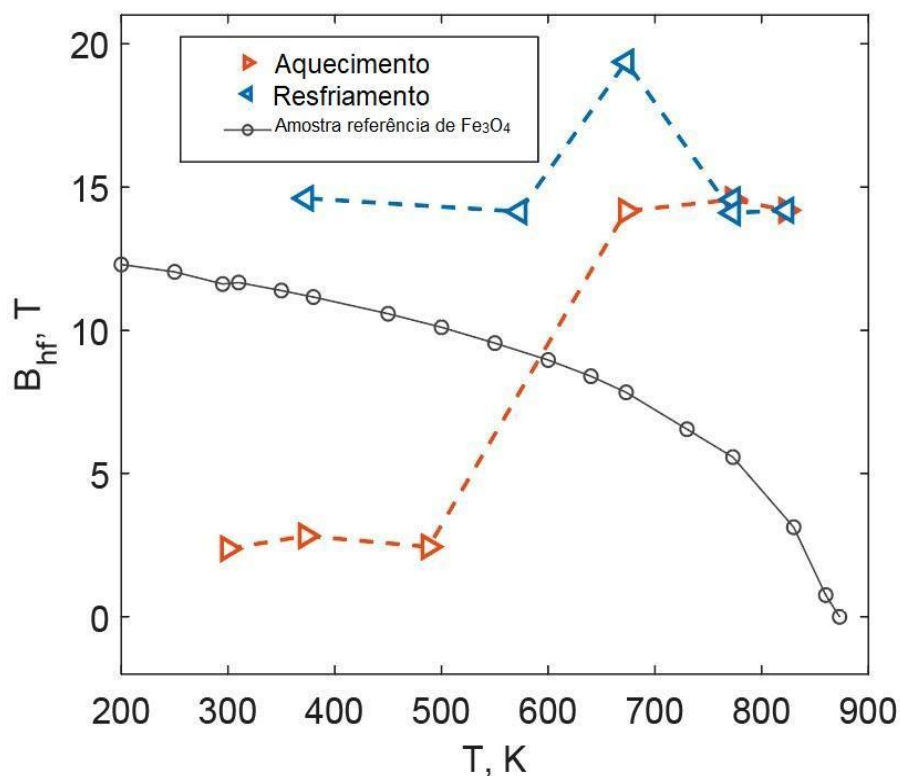
TABELA 4.9 – Parâmetros hiperfinos ajustados da amostra NiFe₂O₄ em diferentes temperaturas com dados do GCE (V_{zz}) e o campo hiperfino magnético (B_{hf}) calculados com suas respectivas porcentagens de abundâncias.

	Temp. (K)	Sítio 1		Sítio 2		
		Fração (%)	V_{zz} ($10^{21}V/m^2$)	Fração (%)	V_{zz} ($10^{21}V/m^2$)	B_{hf} (T)
	300 K pós síntese	87,3	9,0	12,7	0,8	2,4
aquecendo	373	73,1	12,1	26,9	0,9	2,8
	488	68,8	10,4	31,2	0,8	2,4
	673	71,6	15,7	28,4	0,4	14,2
	773	71,4	16,3	28,6	0,4	14,6
	823	80,6	15,0	19,4	0,4	14,2
resfriando	773	87,7	14,6	12,3	0,3	14,1
	673	82,5	14,5	17,5	0,0	19,4
	573	71,8	8,8	28,2	1,1	14,1
	373	70,1	9,3	29,9	0,9	14,6

Para a amostra de NiFe₂O₄, alguns resultados foram interessantes e não inequívocos. O ajuste com fração magnética mostrou-se adequado. O valor extraído do campo hiperfino oscila principalmente próximo a $B_{hf} = 14$ T, que é um valor aproximado característico da magnetita pura. No entanto, a evolução de B_{hf} é bastante peculiar e não obedece ao padrão esperado (Figura 4.28) (MATOS, 2018).

Conforme, figura 4.28, B_{hf} (T) de NiFe₂O₄, seria de se esperar um comportamento seguindo uma função de Brillouin, o que não é o caso. A distribuição desigual de íons de substituição de Fe e defeitos estruturais podem ser responsáveis por isso.

FIGURA 4.28 – A evolução do campo hiperfino magnético em função da temperatura para amostra de NiFe_2O_4 .

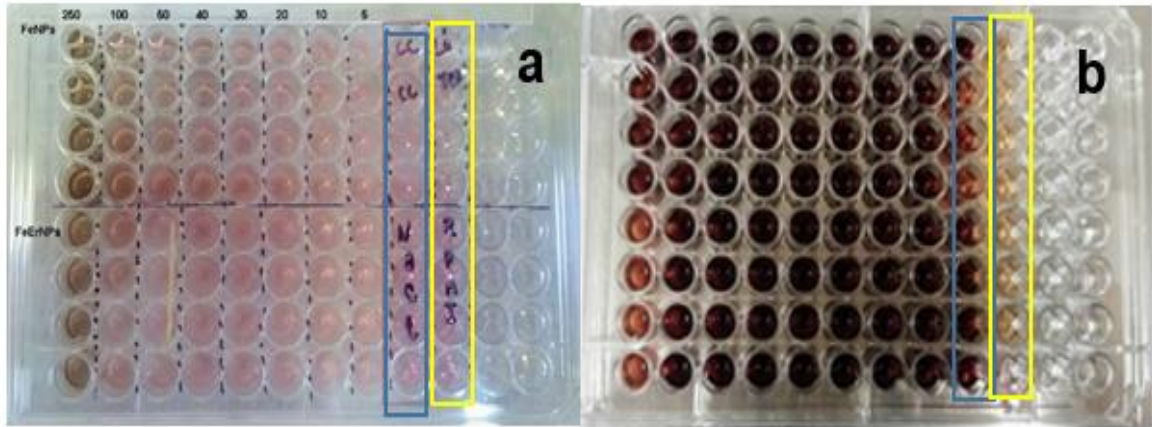


4.4 Medidas Biológicas (Citotoxicidade)

As medidas biológicas são de extrema necessidade, pois visa a possível aplicação das NPs, mas devido à pandemia não foi possível a análise de todas as amostras. As medidas foram realizadas nas amostras de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Sm}$ para viabilizar as possibilidades de aplicações biológicas.

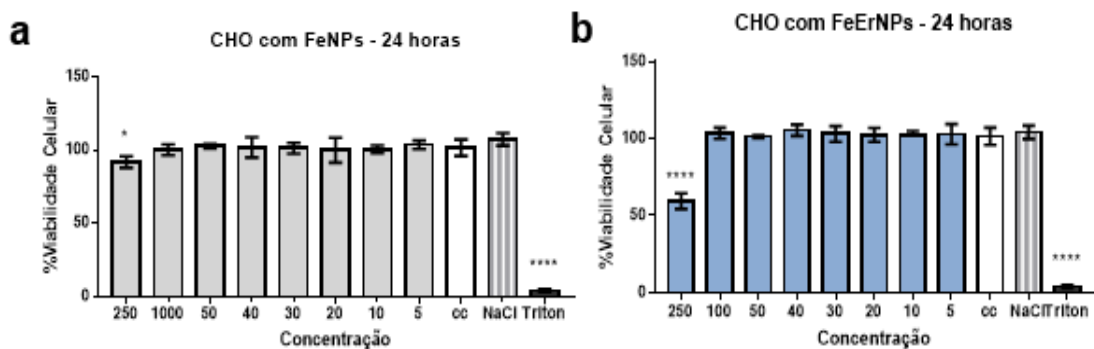
A viabilidade das células em cultura pode ser determinada monitorando vários processos celulares, para avaliar o nível de citotoxicidade foi feita a análise da quantidade de células viáveis (vivas) utilizando o ensaio colorimétrico MTS/PMS (ISO 10993-5, 1999; ROGERO et al., 2003; ATABAEV et al., 2014). A intensidade da cor é proporcional ao número de células viáveis. A leitura de cada poço foi por absorbância que indicam se as células estão viáveis (vermelho) ou se ocorreu morte celular (amarelo) como mostrado na figura 4.29b.

FIGURA 4.29 – Teste de citotoxicidade usando concentrações de 250, 100, 50, 40, 30, 10 e 5 μL de solução de NPs, solução celular (CC), solução de Triton e solução de NaCl em **a)** e os resultados após as 24 horas em **b)**. Em que o retângulo amarelo está o controle positivo (solução para mortalidade total) e o retângulo azul são apenas células de controle negativo sem mortalidade.



A figura 4.30 mostra os resultados de viabilidade celular, os dados foram comparados utilizando o teste ANOVA seguido pelo teste de Dunnett, com valores de $p: * < 0,05$ e $**** < 0,0001$. Como pode ser visto as NPs de Fe_3O_4 são bem aceitas pelas células (Figura 4.30a), mesmo sendo em alta concentração, caso também que ocorre com as NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ (Figura 4.30b), no entanto existe uma morte celular por volta de 40% quando está em maior concentração.

FIGURA 4.30 – Resultados do teste de viabilidade celular incubados por 24 horas com NPs de **a)** Fe_3O_4 e **b)** $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ em diferentes concentrações, solução celular (CC), solução de Triton e solução de NaCl.

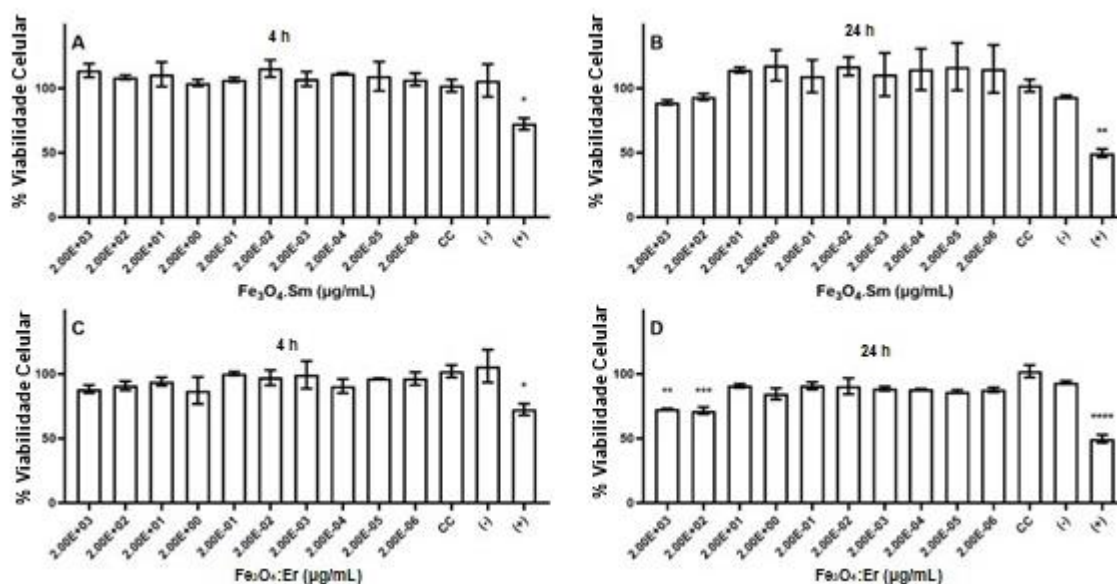


Novos testes foram realizados com as NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Sm}$ e refeitos para $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$, porém foram ampliando a faixa de concentrações das NPs nas células. O processo de crescimento celular, incubação das NPs também seguem os

padrões descritos nas bibliografias (ISO 10993-5, 1999; ROGERO et al., 2003; ATABAEV et al., 2014).

A figura 4.31 mostra os resultados da viabilidade celular com diferentes concentrações de NPs na estrutura nominal $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Sm}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Er}$ produzidas por CP e utilizadas pós-síntese, em um processo de incubação de 4 horas e 24 horas.

FIGURA 4.31 – Resultados do teste de viabilidade das células com as NPs de partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Sm}$ (A e B) e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Er}$ (C e D). A e C representam incubações de 4 horas; B e D incubações de 24 horas. Asteriscos indicam diferença estatisticamente significativa em relação aos controles (CC). (*): $p < 0,05$. (**): $p < 0,01$. (***) : $p < 0,001$. (****): $p < 0,0001$.



Através dos gráficos (Figura 4.31), é demonstrado que a exposição das células à suspensão de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Sm}$ não foi capaz de induzir toxicidade significativa em nenhum dos períodos de incubação (A “4 horas” e B “24 horas”). No entanto, a exposição a $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Er}$ induziu toxicidade significativa em células expostas em D “24 horas” com morte celular por volta de 40% nas concentrações mais altas do estudo (2000 e 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$).

Sendo assim, as nanopartículas de ferritas são descritas como eminentemente não tóxicas, confirmando os dados experimentais. Embora não estatisticamente significativa, há apreciável aumento da viabilidade celular nas incubações com partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Sm}$, demonstrando efeito também já descrito.

A toxicidade das partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Er}$ após 24 horas de exposição é relevante, embora não grave do ponto de vista de testes pré-clínicos. Tomando

como parâmetro o volume de sangue médio do ser humano como 5,2 L, a concentração de 2000 $\mu\text{g/mL}$ se traduziria em 10,4 g de partículas/pessoa, quantidade estranha a qualquer faixa de concentração de administração em seres humanos. Mesmo a concentração imediatamente menor (200 $\mu\text{g/mL}$), levaria à situação de 1,04 g de partículas/pessoa, ainda assim exagerada e inadequada a protocolos clínicos que costumam ser concentrações menores que 20 $\mu\text{g/mL}$ (LIU et al., 2009; HILL et al., 2003; MÜLLER et al., 2007).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese de amostras de magnetita foi bem estabelecida para três métodos (CP, DT, SG) e os resultados da caracterização mostram diferenças nas estruturas das NPs conforme o método de síntese.

As magnetitas dopadas com 10% de terras raras ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{TR}$) utilizando o método da coprecipitação, e os procedimentos de caracterização utilizados mostraram que as NPs sintetizadas por meio deste método apresentaram um padrão adequado para a estrutura de magnetita. Após tratamento térmico, algumas amostras ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Eu}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Sm}$) mostraram formação de fases secundárias referentes a estruturas de ortoferritas ou de óxidos correspondentes aos respectivos dopantes. Essa formação de estruturas ortorrômbicas pode ser atribuída a quantidade excedente de dopante, podendo pensar em trabalhos, futuros com novos testes com quantidades menores de dopantes.

As amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ se mostraram mais consistentes dentre as dopadas com terras raras, mostrando formação de fase secundária para hematita, o que já era esperado pelo tratamento térmico e adição de impurezas. Pelos resultados do MET, há uma possibilidade de formação de compostos de érbio em fase amorfa, entretanto, não foi possível confirmar a substituição substitucional do dopante na matriz.

Através das medidas de CAP em $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ é possível observar a mudança estrutural ao longo do tratamento térmico. A figura 4.23 mostra as curvas do campo hiperfino magnético em função da temperatura, verifica uma dependência com a temperatura do composto apresentado. Neste caso, $B_{\text{hf}}(T)$ não apresentou desvios inesperados. Em vez disso, é observada uma histerese de

desaparecimento e os valores sendo semelhantes aos da magnetita pura. Um ponto essencial é fazer as medições CAP das outras magnetitas dopadas com TR ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Eu}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Gd}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Sm}$) para verificação do campo hiperfino em relação a temperatura e como os elementos terras raras se comportam na matriz hospedeira.

Para a amostra de Fe_3O_4 dopada com o Hf a síntese de CP foi a mais adequada em relação a cristalinidade. Os difratogramas após tratamento térmico mostram parte do HfO_2 na estrutura monoclinica, com isso para as medidas CAP a fração magnética é mínima não sendo possível determinar um comportamento dos parâmetros magnéticos em função da temperatura, seria ideal um teste introduzindo $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ na síntese.

Resultados experimentais das técnicas utilizadas para caracterizar NiFe_2O_4 mostram que o método de síntese de decomposição térmica utilizado neste trabalho é satisfatório para produzir nanopartículas de ferritas monodispersas com boa cristalinidade.

Para as ferritas de Ni, a espectroscopia CAP mostrou a interação de dipolo magnético (estrutura cúbica) caracterizada por uma frequência magnética bem definida com população de fração local de 28,4% a 673 K. E, outra fração de 71,6% a 673 K foi caracterizada por uma ampla frequência quadrupolar elétrica bem distribuída podendo corresponder a núcleos de sonda em locais distorcidos na região de superfície das partículas, podendo ser atribuído a níquel.

Estes resultados comprovam que a técnica CAP é muito precisa em relação a caracterização em escala atômica, infelizmente por ser um equipamento muito sensível que o sistema eletrônico pode apresentar pequenos erros devido a problemas externos, e decorrente disso pode apresentar resultados não tão coerentes, sendo necessárias medidas mais refinadas com mais cautela, para que apresentem um resultado mais conclusivo. Com isso, a técnica pode exigir mais estudos com mais tempos de medições para melhorar os resultados que foram apresentados.

As NPs de magnetita pura e $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Sm}$ são descritas como eminentemente não tóxicas, como confirma os dados experimentais. Embora as

NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Er}$ apresentem uma diminuição da viabilidade celular por volta de 40% para letalidade em células em 24 horas de incubação é relevante, sendo agravante ao ponto de vista de testes pré-clínicos. Tomando como parâmetro o volume de sangue médio do ser humano como 5,2 litros, sendo assim a concentração de nanopartícula/pessoa se tornaria inadequada para protocolos clínicos, também seriam necessários mais testes e fazer uma pesquisa conjunta com a magnetização para viabilizar em aplicações em hipertermia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFKHAMI, A.; KHOSHSAFAR, H.; BAGHERI, H.; MADRAKIAN, T. Preparation of NiFe₂O₄/graphene nanocomposite and its application as a modifier for the fabrication of an electrochemical sensor for the simultaneous determination of tramadol and acetaminophen. **Analytica Chimica Acta**. v. 831, p. 50-59, 2014.

AMARAL, A.; LAPOLLI, A. L. **Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada**. São Paulo: Editora Biblioteca 24Horas, 2014.

ARAUJO, J. F. D. F. **Construção de um Magnetômetro Hall para Caracterização de Partículas Magnéticas Utilizadas em Ensaio Imunológicos**. 2009. 110 p. Dissertação (Mestrado em Física) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ASAI, K.; OKADA, T.; SEKIZAWA, H. TDPAC of γ -rays emitted from ¹¹¹Cd (\leftarrow ¹¹¹In) in Fe₃O₄. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 54, n. 11, p. 4325-4330, 1985.

ASAI, K.; AMBE, F.; AMBE, S.; OKADA, T.; SEKIZAWA, H. TIME-differential perturbed-angular-correlation study of hyperfine interactions at Cd 111 (\leftarrow ¹¹¹In) in α -Fe₂O₃. **Physical Review B**, v. 41, n. 10, p. 6124, 1990.

ASLIBEIKI, B.; KAMELI, P.; SALAMATI, H. The effect of grinding on magnetic properties of agglomerated MnFe₂O₄ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 324, p. 154-160, 2012.

ASLIBEIKI, B.; KAMELI, P.; EHSANI, M. H. MnFe₂O₄ bulk, nanoparticles and film: A comparative study of structural and magnetic properties. **Ceramics International**. v. 42, p. 12789-12795, 2016.

ATABAEV, T. S.; LEE, J. H.; HAN, D. W.; KIM, H. K.; HWANG, Y. H. Ultrafine PEG-capped gadolinia nanoparticles: Cytotoxicity and potential biomedical applications for MRI and luminescent imaging. **RSC advances**, v. 4, n. 65, p. 34343-34349, 2014.

BLAKE, R. L.; HESSEVICK, R. E.; ZOLTAI, T.; FINGER, L. W. Refinement of the hematite structure. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, v. 51, n. 1-2, p. 123-129, 1966.

BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. New York: Oxford University Press, 2001.

BRADY, E. L.; DEVTSCH, M. Angular Correlation of Successive Gamma-Rays. **Physical Review**. v. 78, n. 5, 1950.

BRAGG, W. H. X-rays and crystals. **Nature**, v. 90, n. 2243, p. 219-219, 1912.

BRAGG, W. H. The structure of the spinel group of crystals. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 30, n. 176, p. 305-315, 1915.

BRAGG, W. L. The Specular Reflection of X-rays. **Nature**, v. 90, n. 2250, p. 410-410, 1912.

CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CARBONARI, A. W. MESTNIK-FILHO, J.; SAXENA, R. N.; LALIĆ, M. V. Magnetic hyperfine interaction in CeMn₂Ge₂ and CeMn₂Si₂ measured by perturbed angular correlation spectroscopy. **Physical Review B**, v. 69, n. 14, p. 144425, 2004.

CARBONARI, A. W.; MESTNIK-FILHO, J.; SAXENA, R. N. Impurities in Magnetic Materials Studied by PAC Spectroscopy. **Defect and Diffusion Forum**. v. 311, p. 39-61, 2011.

CHAN, D. C. F.; KIRPOTIN, D. B.; BUNN JR, P. A. Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron oxides for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 122, n. 1-3, p. 374-378, 1993.

CHEN, K. J.; FANG, T. H.; HUNG, F. Y.; JI, L. W.; CHANG, S. J.; YOUNG, S. J.; HSIAO, Y. J. The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles. **Applied surface science**, v. 254, n. 18, p. 5791-5795, 2008.

COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. New York: Cambridge University Press, 2009.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

CRUZ, I. F.; FREIRE, C.; ARAÚJO, J. P.; PEREIRA, C.; PEREIRA, A. M. Multifunctional ferrite nanoparticles: from current trends toward the future. In: **Magnetic Nanostructured Materials**. Elsevier, p. 59-116, 2018.

DEY, C. C. Oxidation of hafnium and diffusion of hafnium atoms in hexagonal close-packed hafnium; microscopic investigations by perturbed angular correlations. **Zeitschrift für Naturforschung A**, v. 67, n. 10-11, p. 633-640, 2012.

DUNWORTH, J. V. The Application of the Method of Coincidence Counting to Experiments in Nuclear Physics. **Review of Scientific Instruments**. v. 11, 1940.

EALIAS, A. M.; SARAVANAKUMAR, M. P. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 263, 2017.

EFFENBERGER, F. B. **Nanomateriais magnéticos para aplicações em terapia e imagem**. 2012. 168 p. Tese (Doutorado em Ciências-Química) Universidade de São Paulo, São Paulo.

ELINSON, S. V.; PETROV, K. I. **Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium (Analytical Chemistry of the Elements)**. London: Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, 1969.

FERREIRA, R. V. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas com Núcleo Magnético de Magnetita**. 2009. 104 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

FEYNMAN, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics. **Engineering and Science magazine**, California, v. 23, n. 5, p. 22-36, 1960.

FLEET, M. E. The structure of magnetite. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 37, n. 4, p. 917-920, 1981.

FLEET, M. E. The structure of magnetite: defect structure II. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 38, n. 6, p. 1718-1723, 1982.

FORKER, M.; DE LA PRESA, P.; HOFFBAUER, W.; SCHLABACH, S.; BRUNS, M.; SZABÓ, D. V. Structure, phase transformations, and defects of Hf O₂ and Zr O₂ nanoparticles studied by Ta 181 and Cd 111 perturbed angular correlations, H 1 magic-angle spinning NMR, XPS, and x-ray and electron diffraction. **Physical Review B**, v. 77, n. 5, p. 054108, 2008.

FRANCISQUINI, E.; SCHOENMAKER, J.; SOUZA, J.A. Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações. **Química Supramolecular e Nanotecnologia**. c. 14. p. 269-289, 2015.

FRAUENFELDER, H. Influence of the Atomic Shell on Nuclear Angular Correlation. **Physical Review**. v. 82, 1951.

FRIÁK, M.; SCHINDLMAYR, A.; SCHEFFLER, M. Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. **New Journal of Physics**. v. 9, 2007.

FULTZ, B.; HOWE, J. M. **Transmission electron microscopy and diffractometry of materials**. Springer Science & Business Media, 2012.

GABAL, M. A.; ATA-ALLAH, S. S. Effect of diamagnetic substitution on the structural, electrical and magnetic properties of CoFe₂O₄. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, n. 1, p. 104-112, 2004.

GARDNER, J. W. Connection between γ — γ and Internal Conversion Angular Correlations. **Physical Review**. v. 85, 1952.

GARRISON, E. X-Ray Diffraction (XRD): applications in archaeology. **Acta Anthropologica Sinica**, v. 21, p. 23-40, 2014.

GAUTIER, J.; ALLARD-VANNIER, E.; HERVÉ-AUBERT, K.; SOUCÉ, M.; CHOURPA, I. Design strategies of hybrid metallic nanoparticles for theragnostic applications. **Nanotechnology**. v. 24, n. 43, 2013.

GOERTZEL, G. Angular Correlation of Gamma-Rays. **Physical Review**. v. 70, n. 12, 1946.

GRANDE, A. H. Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: la física actual en lucha contra la enfermedad. **Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales**, v. 101, n. 2, p. 321-327, 2007.

GUBIN, S. P. **Magnetic Nanoparticles**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2009.

HAMILTON, D. R. On Directional Correlation of Successive Quanta. **Physical Review**. v. 58, 1940.

HEMMINGSSEN, L.; SAS, K. N.; DANIELSEN, E. Biological Applications of Perturbed Angular Correlations of γ -Ray Spectroscopy. **Chemical Reviews**. v. 104, n. 9, 2004.

HERGT, R.; ANDRA, W.; D'AMBLY, C. G.; HILGER, I.; KAISER, W. A.; RICHTER, U.; SCHMIDT, H. G. Physical limits of hyperthermia using magnetite fine particles. **IEEE Transactions on magnetics**, v. 34, n. 5, p. 3745-3754, 1998.

HILL, R. J.; CRAIG, J. R.; GIBBS, G.V. Systematics of the spinel structure type. **Physics and Chemistry of Minerals**. v. 4, p. 317-339, 1979.

HILL, J. M.; DICK, A. J.; RAMAN, V. K.; THOMPSON, R. B.; YU, Z. X.; HINDS, K. A.; PESSANHA, B. S. S.; GUTTMAN, M. A.; VARNEY, T. R.; MARTIN, B. J.; DUNBAR, C. E.; MCVEIGH, E. R.; LEDERMAN, R. J. Serial cardiac magnetic resonance imaging of injected mesenchymal stem cells. **Circulation**, v. 108, n. 8, p. 1009-1014, 2003.

HOUSHIAR, M.; ZEBHI, F.; RAZI, Z. J.; ALIDOUST, A.; ASKARI, Z. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 371, p. 43-48, 2014.

HUAN, W.; CHENG, C.; YANG, Y.; YUAN, H.; LI, Y. A Study on the Magnetic and Photoluminescence Properties of Euⁿ⁺ and Sm³⁺ Doped Fe₃O₄ Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. v. 12, n. 6, p. 4621-4634, 2012.

INGLOT, Z.; WIARDA, D.; LIEB, K. P.; WENZEL, T.; UHRMACHER, M. Defects in Fe_{1-x}O and the Fe_{1-x}O \rightarrow Fe₃O₄, phase transition studied by the perturbed angular correlation method. **Journal of Physics: Condensed Matter**. v. 3, n. 25, 1991.

INGLOT, Z.; LIEB, K. P.; UHRMACHER, M.; WENZEL, T.; WIARDA, D. The magnetic hyperfine interaction of ^{111}Cd in the spinels Fe_3O_4 and Co_3O_4 . **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 87, n. 3, p. 323-331, 1992.

INGLOT, Z.; LIEB, K. P.; UHRMACHER, M.; WIARDA, D.; ZIEGELER, L. PAC measurements of the Verwey transition in magnetite. **Hyperfine interactions**, v. 120, n. 1, p. 237-241, 1999.

ISO-INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 10993-5: Biological Evaluation of Medical Devices, Part 5: Tests for in vitro Cytotoxicity. 1999.

ITO, A.; SHINKAI, M.; HONDA, H.; KOBAYASHI, T. Medical Application of Functionalized Magnetic Nanoparticles. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. v. 100, n. 1, p. 1-11, 2005.

JUN, Y.; SEO, J.; CHEON, J. Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences. **Accounts of chemical research**, v. 41, n. 2, p. 179-189, 2008.

KOHL, H.; REIMER, L. **Transmission Electron Microscopy**. 2008.

KURTAN, U.; GÜNGÜNEŞ, H.; SÖZERI, H.; BAYKAL, A. Synthesis and characterization of monodisperse NiFe_2O_4 nanoparticles. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 7987-7992, 2016.

KWON, S. G.; HYEON, T. Colloidal chemical synthesis and formation kinetics of uniformly sized nanocrystals of metals, oxides, and chalcogenides. **Accounts of chemical research**, v. 41, n. 12, p. 1696-1709, 2008.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; ELST, L. V.; MULLER, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. **Chemical Reviews**. v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008.

LEE, J.-H.; HUH, Y.-M.; JUN, Y.; SEO, J.; JANG, J.; SONG, H.-T.; KIM, S.; CHO, E.-J.; YOON, H.-G.; SUH, J.-S.; CHEON, J. Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging. **Nature Medicine**. v. 13, n. 1, 2007.

LEE, S.; LEE, D. K. What is the proper way to apply the multiple comparison test? **Korean journal of anesthesiology**, v. 71, n. 5, p. 353, 2018.

LI, Z.; YANG, H.; HE, N.; LIANGS, W.; MA, C.; SHAH, M. A. A.; TANG, Y. LI, S.; LIU, H.; JIANG, H.; GUO, Y. Solid-Phase Hybridization Efficiency Improvement on the Magnetic Nanoparticle Surface by Using Dextran as Molecular Arms. **Journal of Biomedical Nanotechnology**. v.9, n. 11, p. 1945-1949, 2013.

LIS, S. A.; NAUMANN, R. A.; SCHMIDT, G. Temperature dependence studies of the electric field gradient at cadmium impurities in heavy rare earth metals. **Hyperfine Interactions**, v. 5, n. 1, p. 431-444, 1977.

LIU, J.; SUN, Z.; DENG, Y.; ZOU, Y.; LI, C.; GUO, X.; XIONG, L.; GAO, Y.; LI, F.; ZHAO, D. Highly water-dispersible biocompatible magnetite particles with low cytotoxicity stabilized by citrate groups. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 32, p. 5875-5879, 2009.

LUPASCU, D.; BARTOS, A.; LIEB, K. P.; UHRMACHER, M. Precision PAC measurements in Er₂O₃ and Ho₂O₃ single crystals and structure refinement. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 93, n. 4, p. 441-447, 1994.

MAGGIORELLA, L.; BAROUCH, G.; DEVAUX, C.; POTTIER A.; DEUTSCH, E.; BOURHIS, J.; BORGHI, E.; LEVY, L. Nanoscale radiotherapy with hafnium oxide nanoparticles. **Future Oncology**, v. 8, n. 9, p. 1167-1181, 2012.

MAREZIO, M.; REMEIKA, J. P.; DERNIER, P. D. The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 26, n. 12, p. 2008-2022, 1970.

MASSART, R. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. **IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS**, v. MAG-17, n. 2, 1981.

MATOS, I. T. BOSCH-SANTOS, B.; CABRERA-PASCA, G. A.; CARBONARI, A. W. Magnetic behavior of La-doped Fe₃O₄ studied by perturbed angular correlation spectroscopy with ¹¹¹Cd and ¹⁴⁰Ce. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 17, p. 17D511, 2015.

MATOS, I. T. **Caracterização em escala atômica de nanopartículas magnéticas de magnetita e ferrita do tipo TMFe₂O₄ (TM = Co, Ni) para uso em biomedicina pela Espectroscopia de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada**. 2018. 95 p. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MOSKOWITZ, B. M. **Hitchhiker's Guide to Magnetism**. 2002.

MÜLLER, K.; SKEPPER, J. N.; POSFAI, M.; TRIVEDI, R.; HOWARTH, S.; COROT, C.; LANCELOT, E.; THOMPSON, P. W.; BROWN, A. P.; GILLARD, J. H. Effect of ultrasmall superparamagnetic iron oxide nanoparticles (Ferumoxtran-10) on human monocyte-macrophages in vitro. **Biomaterials**, v. 28, n. 9, p. 1629-1642, 2007.

NIELSEN, R. H. Hafnium and Hafnium Compounds. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, v. 13, p. 78-97, 2004.

NOVAL, V. E.; CARRIAZO, J. G. Fe₃O₄-TiO₂ and Fe₃O₄-SiO₂ core-shell powders synthesized from industrially processed magnetite (Fe₃O₄) microparticles. **Materials Research**, v. 22, 2019.

OWEN, E. A.; YATES, E. L. LXVI. X-ray measurement of the thermal expansion of pure nickel. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 21, n. 142, p. 809-819, 1936.

PARASHAR, M.; SHUKLA, V. K.; SINGH, R. Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 5, p. 3729-3749, 2020.

PHAN H.T., HAES A.J., What Does Nanoparticle Stability Mean? **Journal of Physical Chemistry C**. v. 123, n. 27, p. 16495–16507, 2019.

PINHEIRO, S. D.; CABRERA-PASCA, G. A.; BOSCH-SANTOS, B.; SILVA, U. U.; SALUTTE, C. O.; CARBONARI, A. W. STUDY OF HYPERFINE INTERACTIONS IN Fe_3O_4 AND LaMnO_3 OXIDES BY PERTURBED GAMMA-GAMMA ANGULAR CORRELATIONS. In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013, November 24-29, 2013, Recife, PE, Brazil.

PRATHAPANI, S.; VINITHA, M.; JAYARAMAN, T. V.; DAS, D. Effect of Er doping on the structural and magnetic properties of cobalt-ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 17, p. 17A502, 2014.

RAO, B. G.; MUKHERJEE, D.; REDDY, B. M. Novel approaches for preparation of nanoparticles. In: **Nanostructures for novel therapy**. Elsevier, p. 1-36, 2017.

RAFIQUE, M. Y. LI-QING, P.; IQBAL, M. Z.; HONG-MEI, Q.; FAROOQ, M. H.; ZHEN-GANG, G.; TANVEER, M. Growth of monodisperse nanospheres of MnFe_2O_4 with enhanced magnetic and optical properties. **Chinese Physics B**, v. 22, n. 10, p. 107101, 2013.

REICHERT, D. E.; LEWIS, J. S.; ANDERSON, Carolyn J. Metal complexes as diagnostic tools. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 184, n. 1, p. 3-66, 1999.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

RINNEBERG, H. H. Application of perturbed angular correlations to chemistry and related areas of solid state physics. **Atomic Energy Review: IAEA**, v. 17, n. 2, 1979.

RODRIGUES, P. S.; BURIMOVA, A.; SALES, T. S.; OTUBO, L.; SAXENA, R. N.; CARBONARI, A. W. The effect of Er doping on local structure of magnetite nanoparticles. **Hyperfine Interactions**, v. 242, n. 1, p. 1-6, 2021.

ROGERO, S. O.; LUGÃO, A. B.; IKEDA, T. I.; CRUZ, Á. S. Teste in vitro de citotoxicidade: estudo comparativo entre duas metodologias. **Materials Research**, v. 6, p. 317-320, 2003.

ROTH, W. L. Defects in the crystal and magnetic structures of ferrous oxide. **Acta Crystallographica**, v. 13, n. 2, p. 140-149, 1960.

SAITOVITCH, H.; SILVA, P. R. J. INTERAÇÕES HIPERFINAS EM CATALISADORES METÁLICOS. **Química Nova**. v. 28, n. 3, p. 529-534, 2005.

SALES, T. S. N. **Estudos de interações hiperfinasem materiais nanoestruturados de HfO₂ dopados com Si, Fe, Y e La e HfSiO₄ dopado com Fe pela técnica de correlação angular gama-gama perturbada**. 2018. 121 p. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SALES, T. S. N.; BURIMOVA, A.; RODRIGUES, P. S.; MATOS, I. T.; CABRERA-PASCA, G. A.; SAXENA, R. N.; PEREIRA, L. F. D.; Otubo L.; CARBONARI, A. W. Synthesis and characterization of Fe₃O₄-HfO₂ nanoparticles by hyperfine interactions measurements. **AIP Advances**, v. 11, n. 1, p. 015047, 2021.

SALVIANO, L. B.; CARDOSO, T. M. D. S.; SILVA, G. C.; DANTAS, M. S. S.; FERREIRA, A. D. M. Microstructural assessment of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) obtained by chemical precipitation under different synthesis conditions. **Materials Research**, v. 21, 2018.

SCHOCK, H. H. Distribution of rare-earth and other trace elements in magnetites. **Chemical Geology**, v. 26, n. 1-2, p. 119-133, 1979.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron oxides. **Minerals in soil environments**, v. 1, c. 8, p. 379-438, 1989.

SHINKAI, M.; YANASE, M.; HONDA, H.; WAKABAYASHI, T.; YOSHIDA, J.; KOBAYASHI, T. Intracellular hyperthermia for cancer using magnetite cationic liposomes: in vitro study. **Japanese Journal of Cancer Research**, v. 87, n. 11, p. 1179-1183, 1996.

SHPINKOVA, L. G. ; CARBONARI, A. W.; NIKITIN, S. M.; MESTNIK-FILHO, J. Influence of electron capture after-effects on the stability of ¹¹¹In (¹¹¹Cd)-complexes with organic ligands. **Chemical Physics**, v. 279, n. 2-3, p. 255-263, 2002.

SOMMERFELD, A. Über die Beugung der Röntgenstrahlen. **Annalen der Physik**, v. 343, n. 8, p. 473-506, 1912.

SOMMERFELDT, R. W.; CANNON, T. W.; COLEMAN, L. W.; SCHECTER, L. Perturbed Directional Correlation in Tantalum-181. **Physical Review**, v. 138, n. 4B, p. B763, 1965.

SOUSA FILHO, P. C.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. Terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no brasil e aplicações. **Química Nova**. v. 42, n. 10, p. 1208-1224, 2019.

SUBRAMANYAM, K. N. Neutron and X-ray diffraction studies of certain doped nickel ferrites. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 4, n. 15, p. 2266, 1971.

SUN, S.; ZENG, H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 28, p. 8204-8205, 2002.

TANG, N. J.; ZHONG, W.; JIANG, H. Y.; WU, X. L.; LIU, W.; DU, Y. W. Nanostructured magnetite (Fe₃O₄) thin films prepared by sol–gel method. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 282, p. 92-95, 2004.

TEIXEIRA, A. P. C.; TRISTÃO, J. C.; ARAUJO, M. H.; OLIVEIRA, L. C. A.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; AMORIM, C. C.; LAGO, R. M. Iron: a Versatile Element to Produce Materials for Environmental Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 23, n. 9, p. 1579-1593, 2012.

TORUMBA, D. **Density Functional Theory Studies in Nuclear Condensed Matter Physics: Hyperfine Interactions at Lanthanide Impurities in Fe and the Temperature Dependence of Electric-Field Gradients in Metals**. 2006. 169 p. Thesis (Doctor of Science) Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, Belgium.

UENOMACHI, M.; SHIMAZOE, K.; OGANE, K.; TAKAHASHI, H. Simultaneous multi-nuclide imaging via double-photon coincidence method with parallel hole collimators. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1-11, 2021.

UMUT, E. Surface Modification of Nanoparticles Used in Biomedical Applications. **Modern Surface Engineering Treatments**. c. 8, 2013.

WANG, B.; WANG, M.; DUAN, F.; REN, J.; LI, Y.; ZHOU, T. First principles study of defects in high-k HfO₂. **Superlattices and Microstructures**, v. 99, p. 88-93, 2016.

WICHERT, T. Perturbed Angular Correlation Studies of Defects. **Semiconductors and Semimetals**. v. 51B, cap. 6, p. 297-405, 1999.

WILLARD M. A.; KURIHARA L. K.; CARPENTER E. E.; CALVIN S.; HARRIS V. G. Chemically prepared magnetic nanoparticles, **International Materials Reviews**. v. 49, n. 3-4, p. 125-170, 2004.

XIMENDES, E. C.; PEREIRA, A. F.; ROCHA, U.; SILVA, W. F.; JAQUE, D.; JACINTO, C. Thulium doped LaF₃ for nanothermometry operating over 1000 nm. **Nanoscale**. v. 11, p. 8864-8869, 2019.

XU J.-K.; ZHANG F.-F.; SUN J.-J.; SHENG J.; WANG F.; SUN M. Bio and Nanomaterials Based on Fe₃O₄. **Molecules**. v.19, p. 21506-21528, 2014.

ZACATE, M. O.; JAEGER, H. Perturbed Angular Correlation Spectroscopy—A tool for the study of defects and diffusion at the atomic scale. In: **Defect and Diffusion Forum**. Trans Tech Publications Ltd, 2011. p. 3-38.

ZAWISLAK, F. C.; LIVI, R. P.; SCHAF, J.; BEHAR, M. Electric quadrupole interactions of Cd 111 nuclei in the cubic Ag lattice doped with Sn impurity. **Physical Review B**, v. 14, n. 9, p. 3762, 1976.

ZHANG, H.; MALIK, V.; MALLAPRAGADA, S.; AKINC, M. Synthesis and characterization of Gd-doped magnetite nanoparticles. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 423, p. 386-394, 2017.

ZHU, H.-Y.; JIANG, R.; HUANG, S.-H.; YAO, J.; FU, F.-Q.; LIB, J.-B. Novel magnetic NiFe₂O₄/multi-walled carbon nanotubes hybrids: Facile synthesis, characterization, and application to the treatment of dyeing wastewater. **Ceramics International**. v. 41, p. 11625-11631, 2015.

ANEXO I – PUBLICAÇÕES E TRABALHOS

- Trabalhos publicados

RODRIGUES, P. S.; BURIMOVA, A.; SALES, T. S.; OTUBO, L.; SAXENA, R. N.; CARBONARI, A. W. The effect of Er doping on local structure of magnetite nanoparticles. **Hyperfine Interactions**, v. 242, n. 1, p. 1-6, 2021.

SALES, T. S. N.; BURIMOVA, A.; RODRIGUES, P. S.; MATOS, I. T.; CABRERA-PASCA, G. A.; SAXENA, R. N.; PEREIRA, L. F. D.; Otubo L.; CARBONARI, A. W. Synthesis and characterization of Fe₃O₄-HfO₂ nanoparticles by hyperfine interactions measurements. **AIP Advances**, v. 11, n. 1, p. 015047, 2021.

- Trabalhos apresentados em congressos

RODRIGUES, P. S.; MATOS, I. T.; SALES, T. S.; BURIMOVA, A.; CABRERA-PASCA, G. A.; PEREIRA, L. F. D.; SAXENA, R. N.; OTUBO, L.; CARBONARI, A. W. **Annealing Effect on the Structural and Local Magnetic Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles Studied by Hyperfine Interaction Measurements.**" 2020 Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, (Poster).

RODRIGUES, P. S.; BURIMOVA, A.; SALES, T. S.; OTUBO, L.; SAXENA, R. N.; CARBONARI, A. W. **The effect of Er doping on local structure of magnetite nanoparticles.** 3rd International Conference on Hyperfine Interactions and their Applications (HYPERFINE 2021) (Poster).

SALES, T. S. N.; BURIMOVA, A.; RODRIGUES, P. S.; MATOS, I. T.; CABRERA-PASCA, G. A.; SAXENA, R. N.; PEREIRA, L. F. D.; Otubo L.; CARBONARI, A. W. **Synthesis and characterization of Fe₃O₄-HfO₂ nanoparticles by hyperfine interactions measurements.** 2020 Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, (Poster).

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
