



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JOSÉ ALEX VIEIRA DOS SANTOS

**Síntese de Nanoestruturas de Óxido de Ferro para Aplicações em
Hipertermia Magnética**

São Cristóvão - SE

Fevereiro/2026

JOSE ALEX VIEIRA DOS SANTOS

Síntese de Nanoestruturas de Óxido de Ferro para Aplicações em Hipertermia Magnética

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses

São Cristóvão - SE

Fevereiro/2026

FOLHA DE APROVAÇÃO DA BANCA

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, saúde, amor e amparo durante a minha caminhada, e a Nossa Senhora por sempre interceder por mim.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses, manifesto minha mais sincera gratidão pela oportunidade de realizar este trabalho, pelos inúmeros ensinamentos compartilhados, por incentivar-me a buscar aprender sempre mais e por todo o apoio desde o meu primeiro ano de curso e pesquisa.

Ao Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque, agradeço por todos os ensinamentos compartilhados ao longo de toda a minha trajetória acadêmica, desde a graduação até o mestrado. Obrigado pelas valiosas discussões e por incentivar-me a dedicar-me sempre mais.

Aos colaboradores Cristina Gómez Polo e Eneko Garaio, pelas medidas de hipertermia.

Aos colegas e amigos que fizeram parte dessa trajetória: Suêd, Geraldine, Pedro, Davi, Jamil e todos aqueles que, embora não mencionados nominalmente, participaram desta jornada, compartilhando momentos e contribuindo para o meu aprendizado. Um agradecimento especial a Otávio, Marcelo e Vinicius, os quais trilharam comigo boa parte desta caminhada, sendo fundamentais durante as disciplinas.

Ao meu amigo Flávio, por todo apoio e incentivo durante o mestrado.

Aos membros e ex-membros do grupo de pesquisa GPMAT: Ana Carla, Prof. Camilo, Prof. Adilmo, Cleverton, David, Anthony, Grazielly, Jamily e Wislan. Ao Daykson, pelas medidas realizadas, pelas conversas e por toda força nas idas e vindas de São Cristóvão para Itabaiana. Em especial a Barbeny, pela realização de muitas das medidas de DRX e magnetização.

De forma especial, agradeço à minha família. Aos meus pais, Adelmo e Maria Aparecida, por todo o incentivo, dedicação e esforços para que eu pudesse chegar até aqui. Um agradecimento muito especial à minha namorada, Karla, pela paciência e por estar comigo em todos os momentos, ajudando-me, incentivando-me, apoiando-me e tornando tudo mais leve. Gratidão aos meus irmãos — Jucimone, Adenilson, Alberto, Anderson, Alexsandro e Alexandre — e aos meus sobrinhos, que sempre estiveram ao meu lado. Em especial, dedico à minha irmã Maria Almery, que foi quem primeiro me incentivou a estudar e sempre sonhou com este momento; à minha irmã Rejane e ao meu cunhado Robson; vocês foram fundamentais em minha trajetória. Serei eternamente grato por tudo o que fazem por mim.

À Universidade Federal de Sergipe (UFS), pela estrutura concedida, e à CAPES, pelo apoio financeiro fundamental para a realização deste trabalho.

*"nada temas, porque estou contigo,
não lance olhares desesperados,
pois eu sou teu Deus;
eu te fortaleço e venho em teu socorro,
eu te amparo com minha destra vitoriosa."*

Bíblia Sagrada, Isaías 41, 10

RESUMO

Neste trabalho, foi realizado um estudo das propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de óxido de ferro obtidas pelo método de síntese hidrotérmica, com adição de fosfato e sulfato de sódio para o controle da morfologia das nanoestruturas. O processo de redução, utilizando mistura gasosa (N_2 95% - H_2 5%), foi usado para assegurar que as amostras finais apresentassem a fase cristalina da magnetita (Fe_3O_4). As análises estruturais foram conduzidas por meio de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os padrões de DRX evidenciaram a presença da fase cristalina de Fe_3O_4 em todas as amostras estudadas. O tamanho médio dos cristalitos, estimado pela largura à meia altura dos picos de DRX extraídas do refinamento Rietveld e utilizando a equação de Scherrer, indicou que as nanopartículas apresentam dimensões entre 22 e 40 nm. As imagens de MET indicaram que as nanoestruturas apresentam morfologias similares a de esferas, bastões, tubos e anéis, dependendo da proporção fosfato/sulfato. A caracterização magnética envolveu medidas de magnetização em função do campo magnético (M vs. H) e da temperatura no modo *Zero Field Cooling – Field Cooling* (ZFC/FC). Esses resultados indicam que as nanopartículas não se apresentam no estado superparamagnético a temperatura ambiente, indicando que as estruturas apresentam tamanhos grandes quando comparado a dimensão de um material com monodomínio magnético. Além disso, esses resultados apontam que o sistema é altamente interagente. Medidas de hipertermia magnética nas amostras com um campo magnético AC de 32 kA/m e frequência de 311 kHz mostram que o sistema atingiu uma variação de 7 °C em um intervalo de 100 s a 200 s. As análises desses resultados mostram que a taxa de absorção específica (SAR) atinge valores de 260 a 510 W/g. Esses resultados também mostraram que a amostra com morfologia de anel apresenta ser mais promissora para a aplicação no uso de tratamentos com hipertermia.

Palavras Chaves: nanopartículas, magnetita, hipertermia magnética.

ABSTRACT

In this work, the structural and magnetic properties of iron oxide nanoparticles synthesized via the hydrothermal method were investigated. Sodium phosphate and sodium sulfate were added to control the morphology of the nanostructures. A reduction process using a gas mixture (N_2 95% - H_2 5) was employed to ensure the formation of the magnetite phase (Fe_3O_4) in the final samples. Structural characterization was performed using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). XRD patterns confirmed the crystalline Fe_3O_4 phase in all studied samples. The average size of the crystallites, estimated by the full width at half maximum of the XRD peaks extracted from the Rietveld refinement and using the Scherrer equation, indicated that nanoparticles diameters are in the range from 22 to 40 nm range. TEM images revealed morphologies such as spheres, rods, tubes, and rings, depending on the phosphate/sulfate ratio. Magnetic characterization included magnetization measurements as a function of field (M vs. H) and temperature in the Zero Field Cooling – Field Cooling (ZFC/FC) mode. These results indicate that the nanoparticles are not in a superparamagnetic state at room temperature, suggesting sizes larger than the typical magnetic single-domain limit. Furthermore, the data point to a highly interacting system. Magnetic hyperthermia measurements, conducted under an AC magnetic field of 32 kA/m and a frequency of 311 kHz, showed a temperature increase of 7 °C within 100 to 200 s. Analysis of these results yielded Specific Absorption Rate (SAR) values between 260 to 510 W/g. Notably, the sample with ring-like morphology proved to be the most promising for hyperthermia treatment applications.

Keywords: nanoparticles, magnetite, magnetic hyperthermia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação esquemática de uma partícula terapêutica à base de magnetita. Figura adaptada da referência [3].

Figura 2.1: Esquema do alinhamento dos momentos magnéticos em um material paramagnético: (a) mostra o arranjo desordenado na ausência de um campo externo, e (b) mostra a resposta quando um campo de intensidade moderada é aplicado. [24]. Figura adaptada da referência [63].

Figura 2.2: Função de Langevin. Figura adaptada da referência [62].

Figura 2.3: Dependência da magnetização M e da inversa da susceptibilidade χ^{-1} em função da temperatura. Figura adaptada da referência [67].

Figura 2.4: Ilustração de uma parede de domínio de 180° . Figura extraída da referência [64].

Figura 2.5: Esquema representando o comportamento dos domínios magnéticos numa barra de um material ferromagnético submetida a um campo magnético externo. Figura adaptada da referência [64].

Figura 2.6: Ilustração da histerese magnética e o comportamento dos domínios magnéticos durante o processo de magnetização. Figura adaptada da referência [64].

Figura 2.7: Representação dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético com sub-redes interpenetrantes A e B de íons magnéticos idênticos. Figura extraída da referência [68].

Figura 2.8: Representação do comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura de um material antiferromagnético. Figura adaptada da referência [62].

Figura 2.9: Dependência do inverso da susceptibilidade magnética antes e após a temperatura de Curie. Figura adaptada da referência [67].

Figura 2.10: Curvas esquemáticas de magnetização para um ferromagneto com o campo orientado ao longo das direções difícil e fácil. Figura adaptada da referência [63].

Figura 2.11: Estabilidade relativa de partículas de domínio único e múltiplo. Figura adaptada da referência [63].

Figura 2.12: Coercividade como uma função do tamanho para pequenas partículas. Figura adaptada da referência [62].

Figura 2.13: Ilustração da densidade de energia em função do ângulo entre o momento total da partícula com um único domínio magnético e o eixo de fácil magnetização. Figura adaptada da referência [6].

Figura 2.14: Ilustração de um sistema de nanopartículas com monodomínio. Figura adaptada da referência [69].

Figura 2.15: Comportamento de nanopartículas superparamagnéticas numa medida de magnetização em função do campo magnético aplicado. Figura adaptada da referência [71].

Figura 2.16: Medida de M vs. T no protocolo ZFC-FC de uma amostra de Co-Ni-B dispersas em um polímero. Figura adaptada da referência [70].

Figura 2.17: Representação da estrutura cristalina da hematita. (a) Vista ao longo do eixo c mostrando a distribuição de íons Fe sobre uma determinada camada de oxigênio e o arranjo hexagonal de octaedros. Célula unitária delineada. Figura adaptada da referência [72]. (b) Modelo de poliedros do arranjo de octaedros mostrando o compartilhamento de faces. Ferro está com a cor marrom e o oxigênio de vermelho. Célula unitária delineada. Figura adaptada da referência [76].

Figura 2.18: Ordenamento de *spin* da hematita abaixo e acima da temperatura de Morin. Figura adaptada da referência [72].

Figura 2.19: Representação da estrutura cristalina da magnetita. a) modelo poliédrico. b) modelo de bolas e varetas. Célula unitária delineada. Sítios de ferro tetraédricos estão em verde, octaédricos em marrom. O ferro está com a cor marrom e o oxigênio de vermelho. Figuras extraídas da referência [76].

Figura 2.20: Representação do ordenamento dos *spins* nos sítios tetraédricos e octaédricos presente na estrutura magnética da magnetita. a) modelo poliédrico. Figura extraída da referência [82]. b) modelo vetorial. Figura adaptada da referência [64].

Figura 2.21: Curvas de magnetização versus campo aplicado (M vs. H) para nanopartículas de Fe_3O_4 superparamagnéticas (SPM) (cor verde) e ferrimagnéticas (FM) (cor laranja). Figura adaptada da referência [8].

Figura 2.22: Representação da aplicação do método de hipertermia magnética. Figura adaptada da referência [92].

Figura 2.23: Diferentes mecanismos de geração de calor em uma nanopartícula magnética em resposta ao campo magnético AC. As setas curtas e retas representam a direção do momento magnético, as setas curvas representam o movimento ou a mudança de direção, e as linhas tracejadas representam os limites de domínio em partículas multidomínio. Figura adaptada da referência [93].

Figura 2.24: SLP calculado versus tamanho da nanopartícula. Linha preta: Contribuição da perda por relaxamento (P_r), incluindo relaxamento de Néel e Browniano; linha azul:

contribuição da perda por histerese (P_h); linha vermelha: soma das contribuições de P_r e P_h . Figura adaptada da referência [40].

Figura 3.1: Ilustração do processo de síntese para obtenção das amostras por meio do método de síntese hidrotérmica.

Figura 3.2: Esquema representativo da formação das nanoestruturas de hematita. Figura adaptada da referência [2].

Figura 3.3: Representação da (a) célula unitária, (b) rede cristalina e (c) de planos cristalográficos. Figura adaptada da referência [104].

Figura 3.4: Representação de Bragg para a difração de raios X. Figura adaptada da referência [105].

Figura 3.5: Esquema do setup experimental das medidas de hipertermia magnética. Figura extraída da referência [119].

Figura 3.6: Ajuste da curva de aquecimento. Curva de aquecimento de um sistema adiabático em vermelho e não adiabático em azul. Figura extraída da referência [120].

Figura 4.1: (a) Medidas de difração de raios X realizadas na amostra M15. (a) antes (b) depois do processo de redução.

Figura 4.2: (a) Medidas de difração de raios X realizadas à temperatura ambiente para as amostras do sistema Fe_3O_4 . (b) Ampliação dos padrões de DRX mostrando o pico mais intenso referente à família de planos cristalinos $\{113\}$.

Figura 4.3: Representação de uma nanopartícula com morfologia de tubo, destacando os parâmetros estimados.

Figura 4.4: Imagens de MET das amostras M11, M12, M14, M15, M18 e M110.

Figura 4.5: Evolução das dimensões da partícula em função da concentração de fosfato.

Figura 4.6: Imagens de MET de alta magnificação das amostras M11 e M110.

Figura 4.7: Imagens de MET das amostras M01 e M10.

Figura 4.8: Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em 300 K com um campo magnético de resfriamento de 15 kOe para todas as amostras do sistema.

Figura 4.9: Medidas de magnetização em função da temperatura com um campo magnético aplicado de 100 Oe, para a amostra M15.

Figura 4.10: Loops de histerese das amostras M11 e M15 obtidos pelo método de magnetização dinâmica.

Figura 4.11: Gráficos de SAR em função do campo magnético aplicado obtidas a partir das curvas de loops de histerese pelo método de magnetização dinâmica.

Figura 4.12: Gráficos de SAR em função do campo magnético aplicado da amostra M110 obtidos a partir das curvas de loops de histerese pelo método de magnetização dinâmica com diferentes frequências.

Figura 4.13: Gráficos de variação da temperatura (ΔT) em função do tempo (t).

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Sais de partida utilizados no processo de síntese das amostras.

Tabela 3.2: Nomenclatura utilizada nos resultados para a identificação das amostras.

Tabela 3.3: Direções cristalinas da hematita e número de coordenação por nm² [72].

Tabela 4.1: Tamanho médio dos cristalitos estimados pela equação de Scherrer, parâmetros de confiança, parâmetros de rede e volume extraídos do refinamento Rietveld para as amostras de Fe₃O₄.

Tabela 4.2: Valores das dimensões das nanoestruturas estimados por meio das imagens de TEM.

Tabela 4.3: Valores do campo coercivo (H_C), magnetização de saturação (M_S) e magnetização remanente (M_r).

Tabela 4.4: Valores da SAR estimados pela área dos loops de histerese ($SAR_{\text{área}}$) e pela inclinação das curvas de aquecimento ($SAR_{\Delta T}$).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	ESTADO DA ARTE: NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS APLICADAS EM HIPERTERMIA MAGNÉTICA	20
1.2	OBJETIVOS	25
2	CONCEITOS PRELIMINARES	26
2.1	MAGNETISMO NA MATÉRIA	26
2.1.1	Paramagnetismo	27
2.1.2	Ferromagnetismo	32
2.1.3	Antiferromagnetismo	36
2.1.4	Ferrimagnetismo	37
2.1.5	Interação de troca	39
2.1.6	Anisotropia magnética	39
2.2	SUPERPARAMAGNETISMO	44
2.3	ÓXIDOS DE FERRO	48
2.3.1	Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	49
2.3.2	Magnetita (Fe ₃ O ₄)	51
2.4	HIPERTERMIA MAGNÉTICA NO TRATAMENTO DO CÂNCER	54
2.4.1	Eficiência de aquecimento das NPMs	56
2.4.2	Processos de perda de energia	58
3	DETALHES EXPERIMENTAIS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	60
3.1	O MÉTODO HIDROTÉRMICO	60
3.1.1	Preparação das amostras	60
3.1.2	Mecanismo de formação das nanoestruturas de α -Fe ₂ O ₃	63
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	65
3.2.1	Difração de Raios X	65
3.2.1.1	<i>Refinamento Rietveld</i>	69
3.2.1.2	<i>Tamanho do Cristalito</i>	72
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	73
3.2.3	Medidas de Magnetização	74
3.2.4	Medidas de Hipertermia Magnética	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	78

4.2	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	85
4.3	CARACTERIZAÇÃO DE HIPERTERMIA MAGNÉTICA.....	88
5	CONCLUSÕES	94
6	PERSPECTIVAS	95
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
	ANEXO A	106

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o estudo e o desenvolvimento de nanomateriais têm atraído um interesse crescente tanto em pesquisas teóricas quanto experimentais, impulsionados pelas propriedades únicas, que diferem substancialmente das observadas em materiais macroscópicos ou massivos (*bulk*), e pelo grande número de aplicações que esses materiais podem proporcionar [1-3].

Os nanomateriais são substâncias ou materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões em uma escala de 1 – 100 nm [4]. Entre as diversas classes de materiais nanoestruturados, as nanopartículas magnéticas (NPMs) se destacam como particularmente proeminentes, tendo sido amplamente investigadas [5]. A considerável redução no tamanho desses materiais provoca alterações em suas propriedades magnéticas, dando origem a fenômenos não observados em seu material na forma massiva, tais como o superparamagnetismo, a magnetorresistência gigante, o efeito Hall gigante, a magnetorresistência por tunelamento e o comportamento do tipo vidro de *spin* (*spin glass-like*) [4-6]. Como reflexo de suas propriedades únicas, as NPMs têm o uso bastante diversificado, incluindo fluidos magnéticos, armazenamento de dados, catálise e bioaplicações, o que resultou na sua integração em uma infinidade de aplicações comerciais [1].

Uma área de aplicação que merece destaque com o uso de nanomateriais magnéticos é a biomedicina, onde se espera que as NPMs tenham o impacto mais significativo [3,5]. Dentre aplicações biomédicas mais promissoras, pode-se destacar a utilização no diagnóstico e tratamento de câncer. Atualmente, as técnicas que utilizam NPMs na medicina oncológica podem ser usadas dentro (*in vivo*) ou fora (*in vitro*) do organismo. As aplicações *in vivo* podem ser divididas em diagnósticas, com uso no melhoramento de imagens de ressonância magnética (MIR), ou terapêuticas para marcação celular, vetorização de medicamentos ou hipertermia magnética (HM), enquanto as aplicações *in vitro* são apenas diagnósticas, usadas para separação e seleção celular [5]. O fato de as NPMs apresentarem tamanhos comparáveis aos de entidades biológicas as torna adequadas para essas aplicações. Entretanto, é crucial selecionar a composição dos nanomateriais visando obter as propriedades físicas e químicas desejáveis a cada tipo de aplicação, pois essas propriedades dependem significativamente de sua composição e forma [1,3,5].

Entre as nanopartículas que têm sido utilizadas na biomedicina, as nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (SPIONs) têm recebido atenção nas pesquisas devido às propriedades magnéticas, à sua biocompatibilidade intrínseca, maior tempo de circulação no

sangue e maior dispersibilidade. [3,7]. Dentro desse grupo podem ser encontrados óxidos de ferro como a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a magnetita (Fe_3O_4) [3,8]. Contudo, diferentes estratégias têm sido propostas na literatura nos últimos anos, com o objetivo de sintetizar NPMs com propriedades aprimoradas, ao mesmo tempo em que mantêm as vantagens dos SPIONs. Especialmente, a síntese de materiais ferrimagnéticos com morfologias ajustadas tem sido explorada como uma alternativa promissora [7]. Entre todos os óxidos de ferro, a Fe_3O_4 destaca-se como o candidato mais promissor e amplamente aceito para aplicações na medicina oncológica, devido à sua alta biocompatibilidade, baixa toxicidade e propriedades magnéticas [3,9]. Contudo, para aplicações biomédicas, a magnetita precisa ser funcionalizada, pois devido as fortes interações anisotrópicas, as nanopartículas de magnetita tendem a se agregar [10].

Frente a este desafio, a alta razão superfície/volume dessas nanopartículas desempenha um papel muito importante para a sua aplicação, pois permite que sua superfície seja apropriadamente modificada, ou funcionalizada, para receber recobrimento polimérico, moléculas orgânicas ou medicamentos [3,5]. Além disso, a modificação na superfície das nanopartículas de magnetita permite direcioná-las para se concentrarem especificamente em células "alvo", o que as tornam ideais para uso em aplicações biomédicas, podendo ser usadas não apenas como agentes individuais, mas também como agentes multifuncionais capazes de integrar abordagens terapêuticas e diagnósticas em sistemas únicos para aplicações biomédicas avançadas [8]. Assim, as nanopartículas de Fe_3O_4 apresentam potencial para detecção rápida e sensível de células malignas em estágios iniciais, além de possibilitar intervenções de maneira não invasiva [11].

Devido a esses fatores mencionados, diversas rotas de síntese têm sido empregadas na produção de nanopartículas de magnetita. Entre elas, o método de co-precipitação destaca-se como o mais comumente aplicado. Este método se baseia na mistura de sais férricos e ferrosos em soluções altamente básicas, em temperatura ambiente ou elevada. Entretanto, esse método frequentemente gera nanopartículas com ampla distribuição de tamanhos devido à falta de controle sobre as reações de hidrólise dos precursores de ferro e sobre as etapas de nucleação e crescimento, resultando em uma ampla gama de temperaturas de bloqueio, característica pouco favorável para aplicações no tratamento do câncer. Em resposta a essas limitações, outros métodos de síntese têm sido explorados com sucesso, tais como a síntese hidrotérmica, o método sol-gel e a rota por microemulsão [12-17].

Diante do exposto, a seguir, serão apresentadas os principais avanços, o atual estado, desafios e perspectivas na aplicação das NPMs na terapia oncológica e as pesquisas reportadas na literatura que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento desse trabalho.

1.1 ESTADO DA ARTE: NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS APLICADAS EM HIPERTERMIA MAGNÉTICA

A aplicação de nanopartículas magnéticas para promover o aquecimento seletivo e a destruição de tumores foi proposta pela primeira vez em 1957, quando Gilchrist *et al.* [18] aqueceram amostras de tecido utilizando nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sob um campo magnético de 1,2 MHz. Desde então, diferentes materiais, faixas de campo, bem como distintos métodos de encapsulamento e entrega das partículas vêm sendo estudados de forma a aprimorar o uso desses materiais em tratamentos oncológicos, sendo o primeiro uso clínico de nanopartículas de magnetita reportado em 2005 [19]. Embora a hipertermia magnética (HM) tenha sido planejada para ser usada como terapia independente, ela tem sido muito aplicada em combinação com a quimioterapia, a radioterapia ou com ambas, para apoiar o tratamento de muitos tipos de câncer, por exemplo, cabeça e pescoço, mama, cervical, sarcomas e melanomas [3,20].

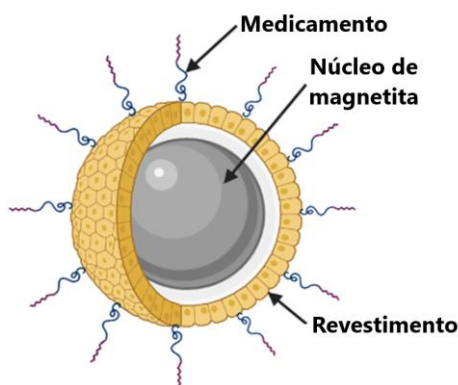
Um dos principais desafios na HM é minimizar o tempo de exposição do paciente [21]. Para isso, o objetivo principal é desenvolver nanopartículas magnéticas biocompatíveis com a maior capacidade de aquecimento, possibilitando o uso de doses menores e minimizando riscos e efeitos colaterais durante o tratamento [21-22]. Embora o efeito de aquecimento das NPMs seja uma função crescente tanto da frequência quanto da amplitude do campo, devido a efeitos fisiológicos gerados pelo campo magnético sobre o organismo, existe um limite de segurança, $H \cdot f < 5 \times 10^9 \text{ A/m} \cdot \text{s}$, associado ao aumento da frequência e ao campo elevado que devem ser considerados [23]. Hergt *et al.* [23] resumiram que uma frequência de 500 kHz e uma amplitude de campo de 10 kA/m são os valores mais apropriados para a hipertermia magnética. Dutz *et al.* [24] propuseram uma amplitude de campo de cerca de 10 kA/m e uma frequência de cerca de 400 kHz para o tratamento do câncer de mama. Em outro estudo, Hergt *et al.* [25] sugeriram que uma frequência de campo magnético de 400 kHz para amplitudes de campo de até 11,7 kA/m também é apropriada para a aplicação de hipertermia magnética.

Dentro desses limites, a eficiência de aquecimento passa a depender fundamentalmente das propriedades intrínsecas das nanopartículas, especialmente do seu tamanho, composição e comportamento magnético. Nesse sentido, Sheng Tong *et al.* [26] relataram que a taxa de absorção específica (SAR) das nanopartículas, tanto nos regimes superparamagnético quanto ferromagnético, aumentou com o tamanho, conforme evidenciado por análises magnéticas e por microanálise por transmissão, indicando que o controle do tamanho é um fator determinante

para a eficiência da hipertermia. Entretanto, o aumento do tamanho das nanopartículas impõe desafios adicionais relacionados à estabilidade coloidal, fator crítico para aplicações biomédicas. Sugumaran *et al.* [27] demonstraram que nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com óxido de grafeno e PEG apresentam maior estabilidade em meio aquoso e boa biocompatibilidade, porém sob campos magnéticos partículas maiores tendem a precipitar, enquanto partículas menores permanecem estáveis, evidenciando o compromisso entre eficiência de aquecimento e estabilidade coloidal.

Estratégias de modificação superficial também têm sido amplamente exploradas para mitigar problemas de agregação e maximizar a eficiência térmica. Nesse sentido, Vassallo *et al.* [28] demonstraram que a capacidade de liberar calor de nanopartículas magnéticas, pode ser aprimorada por tratamentos superficiais, os quais podem reduzir os efeitos de aglomeração, impactando assim as interações magnetostáticas locais. A estrutura mais utilizada para nanopartículas de magnetita em aplicações oncológicas é a configuração do tipo núcleo-casca (*core-shell*), normalmente composta por três elementos essenciais: um núcleo de magnetita, que atua como transportador de agentes terapêuticos; um revestimento, responsável por promover interações benéficas com o organismo; e uma carga terapêutica que desempenha uma função designada *in vivo* (Figura 1.1) [3,10]. O uso da magnetita como núcleo confere diversas vantagens, como maior estabilidade frente à oxidação e boa biocompatibilidade [10].

Figura 1.1: Representação esquemática de uma partícula terapêutica à base de magnetita.



Fonte: Adaptado da referência [3].

O revestimento superficial de nanopartículas magnéticas constitui uma etapa essencial para assegurar estabilidade coloidal, biocompatibilidade e funcionalização química. Entretanto, do ponto de vista magnético, esse processo pode introduzir limitações relevantes, uma vez que os surfactantes empregados no recobrimento alteram as propriedades magnéticas das nanopartículas. Em particular, a interação entre a camada externa e os *spins* da superfície pode

resultar tanto em efeitos positivos quanto negativos, dependendo da composição química e da espessura do revestimento [29].

De modo geral, a literatura indica que o recobrimento de materiais magnéticos com camadas não magnéticas tende a reduzir a magnetização de saturação do compósito, o que representa um fator limitante para aplicações em hipertermia magnética. Nesse contexto, Larumbe *et al.* [30] relataram uma redução superior a 50% no valor de M_S do óxido de ferro após o revestimento com sílica. Por outro lado, Jamir *et al.* [31] relataram que a funcionalização superficial de *clusters* esféricos de Fe_3O_4 com biopolímeros, como quitosana e dextrana, obtidos por rota solvotérmica, promoveu um aumento significativo da eficiência de aquecimento. Os autores observaram um incremento de até 40% no valor do SAR, atingindo 233,28 W/g a uma concentração de 1 mg/mL, sem perda do comportamento quase-superparamagnético. Além disso, ao variar a concentração de nanopartículas e o tipo de revestimento, foi possível ajustar a temperatura final para a faixa terapêutica de 40 a 44 °C. O estudo também concluiu que as interações dipolares desempenham papel dominante no mecanismo de aquecimento dessas nanopartículas. De forma semelhante, quando as modificações de superfície envolvem a coordenação de ligantes orgânicos, a adsorção desses ligantes pode influenciar diretamente a magnetização de saturação das nanopartículas magnéticas.

Aliado às pesquisas experimentais, estudos teóricos buscam aplicar modelos que relacionem e otimizem variáveis físicas que envolvem o processo de aquecimento, assim como as propriedades físicas das NPMs, a fim de maximizar a eficiência de aquecimento. Caizer [32] realizou um estudo computacional tridimensional (3D) sobre a potência específica de perda (P_S), parâmetro equivalente ao SAR, e sobre a variação de temperatura (ΔT). Segundo o autor, o diâmetro ótimo para nanopartículas esféricas de Fe_3O_4 é de aproximadamente 16 nm, com amplitudes de campo na faixa de 10–25 kA/m e frequências biologicamente seguras entre 200 e 500 kHz. Nesse cenário ideal, nanopartículas submetidas a um campo de 15 kA/m e frequência de 334 kHz seriam capazes de atingir a temperatura terapêutica de aproximadamente 42 °C em cerca de 4 s, valor considerado adequado para aplicações em hipertermia magnética.

É conhecido que existe um tamanho ótimo para produzir uma SAR máxima, conforme reportado por diversos autores [7,26,32-33]. Entretanto, em sistemas reais as NPMs apresentam, geralmente, uma distribuição log-normal, de modo que apenas uma fração das nanopartículas se encontra na condição ideal. Assim, a distribuição de tamanho estreita é benéfica para obter uma SAR elevada [34-35]. Além disso, o estado de dispersão e a concentração de NPMs na solução também afetam a SAR. Outro fator relevante no processo de aquecimento são as interações interpartículas que ocorrem nos sistemas magnéticos, as quais

afetam diretamente a relaxação de Néel e, conseqüentemente, levam à diminuição da eficiência de aquecimento [36-39].

Diante dessas limitações, reforça-se a necessidade de obter uma compreensão mais profunda sobre os mecanismos de geração de calor em nanopartículas magnéticas em uma ampla faixa de tamanhos, desde partículas superparamagnéticas até partículas ferromagnéticas estáveis. Como a eficiência de aquecimento das nanopartículas, seja no regime superparamagnético ou no regime ferromagnético, é dada pela área do loop de histerese (M vs. H) descrita pelas NPMs durante a aplicação do campo AC, é possível melhorar a eficiência de aquecimento ao aumentar a área do loop [7].

Nesse contexto, muitas pesquisas têm explorado sistemas de nanopartículas com maiores perdas por histerese [7,40]. Com esse objetivo, além da otimização do diâmetro médio e da distribuição de tamanhos, espera-se que uma outra via para obter uma SAR maior seja o aumento do momento magnético por partícula. Nesse sentido, uma estratégia importante para ajustar as propriedades magnéticas das nanopartículas de magnetita é a dopagem com vários íons metálicos, especialmente com elementos de terras raras (TR), que surge como uma abordagem promissora para aumentar a magnetização de saturação [7,20,40-44]. A substituição parcial de íons Fe^{3+} por Gd^{3+} e Tb^{3+} foi relatada como eficaz na melhoria do comportamento magnético e na ampliação da capacidade de aquecimento sob a aplicação de campos magnéticos alternados [42].

As ferritas de zinco também estão entre os materiais aplicados na área de hipertermia, graças à baixa toxicidade dos íons Zn^{2+} e à sua biocompatibilidade [40,43-44]. L. Dorota *et al.* [45] relataram a síntese de nanopartículas de ferrita espinélio dopadas com zinco pelo método de co-precipitação, seguidas de encapsulamento com quitosana. As nanopartículas de ZnFe_2O_4 apresentaram tamanhos médios da ordem de 10 nm, enquanto, após o recobrimento, o tamanho hidrodinâmico aumentou para cerca de 200 nm. Ensaios de hipertermia magnética confirmaram a elevada eficácia desses materiais contra células cancerígenas, além de testes de citotoxicidade indicarem que a camada polimérica conferiu biocompatibilidade às nanopartículas.

A magnetização de saturação (M_S) de nanopartículas à base de óxido de ferro também pode ser aprimorada por meio do aumento da cristalinidade ou da redução da desordem superficial. Ainda assim, no caso da magnetita, o valor máximo de M_S geralmente permanece inferior ao da forma massiva (92 emu/g) [7]. Conforme será discutido na Seção 2.3.2, essa redução é atribuída principalmente aos efeitos de superfície. Como diferentes geometrias de NPMs apresentam diferentes proporções de átomos de superfície, nanopartículas de Fe_3O_4 com tamanhos comparáveis, mas com formas diferentes, podem exibir propriedades magnéticas

significativamente distintas. Esse comportamento está diretamente relacionado à anisotropia magnética, que descreve a dependência direcional do momento magnético e constitui um fator crucial na compreensão dos efeitos do tamanho e da geometria sobre as propriedades magnéticas desses sistemas [46]. Assim, as mudanças no tamanho e na forma de nanoestruturas de Fe_3O_4 podem resultar em alterações nas propriedades magnéticas e, consequentemente, em sua eficiência de aquecimento.

Nesse contexto, o ajuste dessas propriedades surge como uma abordagem alternativa e potencialmente eficaz para maximizar as perdas por histerese e, consequentemente, a eficiência de aquecimento [7]. Além disso, a forma das nanopartículas magnéticas também influencia o tempo de circulação sanguínea e a biodistribuição, que tem despertado crescente interesse. No entanto, a maioria dos estudos ainda se concentra em partículas esféricas, enquanto investigações comparativas envolvendo partículas não esféricas, especialmente aquelas com geometrias anisotrópicas, permanecem relativamente escassas. Pesquisas recentes têm abordado a síntese de partículas não esféricas de óxido de ferro, como formas cúbicas [46-47], bastões [48-49], tubos [50] e hexagonais [51], com excelentes propriedades para hipertermia magnética. Anéis de vórtice de óxido de ferro monocristalinos com alta magnetização de saturação e remanência e coercividade desprezíveis também foram relatados [52-55]. Contudo, para definir adequadamente os parâmetros estruturais e físico-químicos das nanopartículas de magnetita, é essencial empregar metodologias de síntese adequadas para cada finalidade [56].

Entre as diferentes morfologias, as nanopartículas com morfologia de tubos e anéis são particularmente interessantes. Esses materiais apresentam a vantagem de alta anisotropia efetiva e grande área de superfície devido à sua morfologia unidimensional e oca, respectivamente. Além disso, possuem alto valor de M_S devido à alta cristalinidade [50]. Ao tornar as partículas ocas, a área de superfície disponível para a fixação de moléculas de fármaco nas partículas é aumentada, como foi comprovado de forma eficaz por meio de estudos com nanoanéis magnéticos projetados para hipertermia magnética e entrega de fármacos [52,54,57-58].

Das, Nemati e seus colaboradores [7,49] relataram em seus trabalhos que a eficiência de aquecimento de nanopartículas magnéticas pode ser significativamente aumentada através do aumento da magnetização de saturação e/ou do ajuste da forma e da anisotropia magnética das nanopartículas. Nesse sentido, o campo de anisotropia das nanopartículas pode ser aumentado a um valor tal que a eficiência de aquecimento seja otimizada, mas se for muito alto, os momentos magnéticos das nanopartículas não conseguem acompanhar o campo magnético

externo durante experimentos de hipertermia, resultando em redução da eficiência de aquecimento [50].

Chen *et al.* [59] sintetizaram nanopartículas de magnetita cristalinas com morfologias de bastão, tubo, esfera facetada e anel, a fim de estudar as diferenças entre as propriedades magnéticas em escalas macroscópica e microscópica. Os autores relataram que tanto o campo coercitivo quanto a magnetização de saturação por unidade de volume seguiam a ordem: anel > esferas facetadas > tubo > haste, respectivamente. Isso indicou que a morfologia do cristal exerce influência direta sobre as propriedades magnéticas do material. Ademais, observou-se que tais variações estão associadas às diferentes configurações de domínios magnéticos induzidas por cada morfologia.

Apesar de ter sido bastante exploradas ao longo dos últimos anos, esses sistemas ainda apresentam uma série de fenômenos não muito bem compreendidos e suas propriedades não podem ser facilmente comparadas para decidir qual caminho (como dopagem, modificações de superfície, forma ou tamanho) deve ser testado para desenvolver partículas biocompatíveis com uma alta eficiência de aquecimento.

Assim, com o intuito de melhor compreender tais fenômenos, neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas de nanoestruturas de Fe_3O_4 obtidas por meio do processo de síntese hidrotérmica, aliado a um processo de redução, com o objetivo principal de avaliar o potencial das nanopartículas em aplicação de hipertermia magnética. As amostras foram caracterizadas a partir de medidas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), medidas de magnetização em função do campo magnético (M vs. H), magnetização em função da temperatura (M vs. T) e medidas de hipertermia magnética.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar o processo de síntese de nanopartículas de magnetita, utilizando a ação cooperativa dos íons fosfato e sulfato de sódio no controle de morfologia e tamanho das nanoestruturas. Como objetivos específicos temos os seguintes:

- Sintetizar nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) via método de síntese hidrotérmica.
- Realizar a caracterização estrutural e magnética das amostras.
- Realizar análises de hipertermia magnética e estimar os valores da taxa de absorção específica (SAR) das amostras.

2 CONCEITOS PRELIMINARES

Neste capítulo são introduzidos os principais conceitos, propriedades e fenômenos físicos discutidos nos resultados desse trabalho. Inicialmente é realizada uma breve revisão das principais propriedades magnéticas presentes nos materiais, alguns conceitos básicos de magnetismo nos sólidos, ordens magnéticas, interações magnéticas e logo em seguida será realizada uma explanação sobre as ferritas. Por fim, será realizada uma revisão acerca dos conceitos relacionados ao magnetismo de nanopartículas e sua aplicação em HM. Não nos ateremos em apresentar as deduções de equações apresentadas aqui, tendo em vista que o foco nosso trabalho é a obtenção de materiais com potencial para estudos em hipertermia magnética. Uma abordagem mais detalhada das deduções pode ser encontrada nas referências [60-63].

2.1 MAGNETISMO NA MATÉRIA

A compreensão do magnetismo em materiais nanométricos inevitavelmente requer o conhecimento do magnetismo convencional. Um sólido magnético massivo é constituído por uma grande quantidade de átomos que possuem momentos magnéticos permanentes, podendo, assim, exibir diversas respostas magnéticas dependendo da orientação e interação entre esses momentos magnéticos. O ordenamento e o comportamento coletivo destes momentos determinam o estado magnético do material, em especial o paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo [60].

A descrição detalhada e satisfatória das propriedades magnéticas dos materiais é dada pela teoria da mecânica quântica para o magnetismo, a qual está intimamente ligada à quantização do momento angular orbital e de “*spin*”. Embora prótons e nêutrons também possuam momento magnético intrínseco, os momentos magnéticos nucleares são cerca de três ordens de grandeza menores que o momento magnético eletrônico. Assim, nos fenômenos de magnetismo em sólidos, a contribuição nuclear é normalmente desprezível quando comparada à contribuição dos elétrons, sendo relevante apenas em experimentos específicos como Ressonância Magnética Nuclear [60-61].

Como dito acima, o momento angular do elétron possui duas contribuições distintas, sendo uma delas associada ao seu movimento em torno do núcleo ($\vec{L}$) e a outra associada ao *spin* ($\vec{S}$). A soma dessas contribuições dos elétrons dá origem a um momento angular total do átomo ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$), o qual está associado ao momento de dipolo magnético atômico ($\vec{\mu}$). Os

elétrons que estão em camadas eletrônicas completamente preenchidas não contribuem para o momento angular total do átomo, pois os momentos angulares dos elétrons se cancelam. Assim, o magnetismo de um átomo ou íon deve-se às camadas eletrônicas parcialmente preenchidas [62-63].

A manifestação macroscópica do magnetismo na matéria é expressa em termos da razão entre a soma de todos os momentos de dipolo magnético atômicos ($\vec{\mu}_i$) e o volume (V) do material [61].

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.1)$$

em que o volume considerado deve ser suficientemente grande em relação a uma escala microscópica, ou seja, deve conter um número estatisticamente grande de átomos. Essa exigência se faz necessária para garantir uma boa média local da magnetização do material. Uma medida quantitativa da resposta magnética de um determinado material à ação de um campo magnético aplicado, é dada por uma grandeza conhecida como susceptibilidade magnética, conforme expressa na Equação 2.2 [64].

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.2)$$

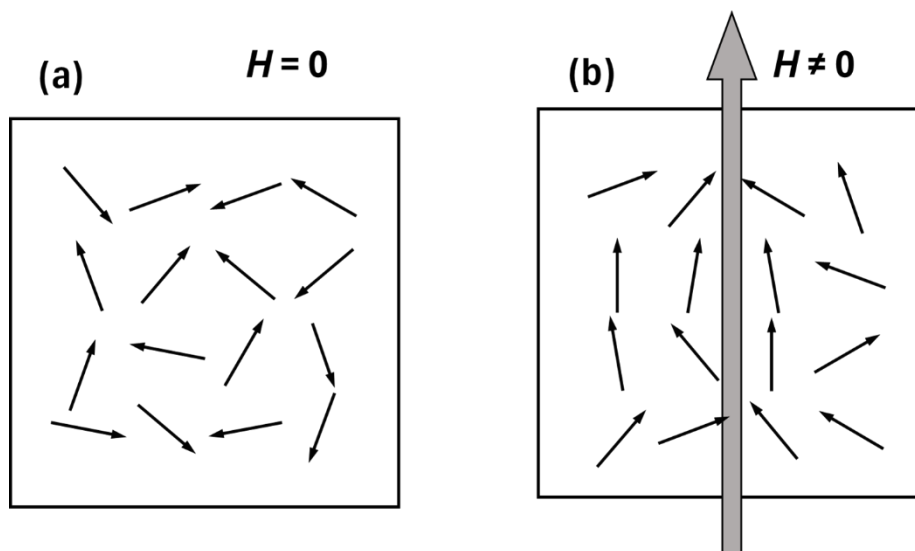
Esta grandeza física fornece informações sobre a interação entre os dipolos magnéticos do material e a natureza dessa interação e permite classificar os materiais magnéticos em como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [65].

2.1.1 Paramagnetismo

O paramagnetismo é um estado magnético caracterizado por momentos magnéticos atômicos permanentes que estão apenas fracamente acoplados ou não interagem entre si. Assim, na ausência de um campo magnético aplicado, a energia térmica causa um alinhamento aleatório dos momentos magnéticos, como mostrado na Fig. 2.1(a). Quando um campo magnético é aplicado, os momentos começam a se alinhar, mas apenas uma pequena fração

deles é desviada para a direção do campo em todas as intensidades de campo práticas. Isso é ilustrado na Fig. 2.1(b) [63,66].

Figura 2.1: Esquema do alinhamento dos momentos magnéticos em um material paramagnético: (a) mostra o arranjo desordenado na ausência de um campo externo, e (b) mostra a resposta quando um campo de intensidade moderada é aplicado.



Fonte: Adaptado da referência [63].

As primeiras medições sistemáticas da suscetibilidade de um grande número de substâncias ao longo de uma faixa extensa de temperatura foram feitas por Pierre Curie e relatadas por ele em 1895. Ele descobriu que a suscetibilidade de um material paramagnético variava inversamente com a temperatura absoluta:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.3)$$

Essa relação é chamada de lei de Curie, e C é constante de Curie.

As medições de Curie sobre paramagnéticos ficaram sem explicação teórica por 10 anos, até que Paul Langevin em 1905 apresentou um modelo semiclássico para descrição da dependência da magnetização com o campo magnético externo e com a temperatura para um sistema. Nesse modelo, Langevin considera que cada átomo ou partícula do material possui um momento magnético permanente μ , onde cada um deles pode assumir qualquer orientação em relação ao campo magnético aplicado H . Com isso, a energia potencial associada à interação dos momentos magnéticos atômicos com o campo magnético é dada por $-\mu H \cos \theta$.

Sob essas considerações, utilizando a mecânica estatística de Maxwell-Boltzmann para a distribuição espacial dos momentos magnéticos em relação ao campo magnético aplicado, o modelo de Langevin propõe que a magnetização do sistema pode ser descrita pela equação 2.4.

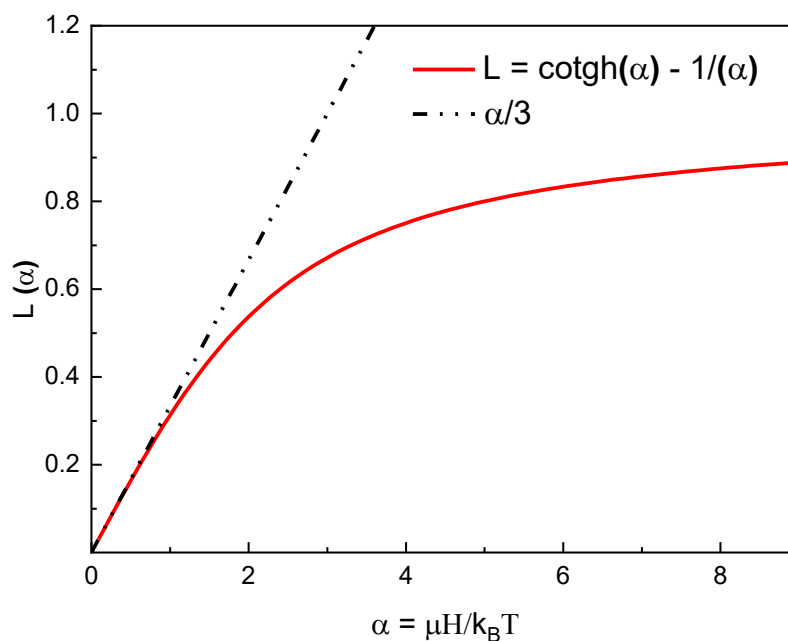
$$M = n\mu \left[\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right] = M_s \mathcal{L}(\alpha) \quad (2.4)$$

onde $M_s = n\mu$ é a magnetização de saturação, ou seja, a magnetização obtida quando todos os momentos magnéticos estão alinhados na direção do campo magnético aplicado e o termo entre colchetes corresponde à função de Langevin $\mathcal{L}(\alpha)$, com $\alpha = \mu H / k_B T$. Quando $\alpha \leq 1$, ou seja, em altas temperaturas ou baixos valores de campo ou em ambas as condições, a função de Langevin pode ser expandida em série de Taylor, conforme a equação a seguir.

$$\mathcal{L}(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \frac{2\alpha^5}{945} - \dots \quad (2.5)$$

A Figura 2.2 mostra um gráfico de $\mathcal{L}(\alpha)$ como função de α . Para grandes valores de α , $\mathcal{L}(\alpha)$ tende a 1; e para α menor que cerca de 0,5, é praticamente uma linha reta com inclinação 1/3, como pode ser visto na Equação 2.5.

Figura 2.2: Função de Langevin.



Fonte: Adaptado da referência [62].

Diante disso, para pequeno α , $\mathcal{L}(\alpha) = \alpha/3$, a Equação 2.4 torna-se:

$$M = \frac{n\mu\alpha}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} \quad (2.6)$$

Este resultado mostra a variação linear da magnetização de um sistema no estado paramagnético com o campo magnético aplicado. Com isso, podemos associar a equação de susceptibilidade dada pela Equação 2.2 com a expressão acima e obtemos o resultado da Equação 2.7, que corresponde à lei de Curie (Equação 2.3), com $C = n\mu^2/3k_B$. Portanto, vemos que a teoria de Langevin leva à lei de Curie [60-61,65]:

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T} \quad (2.7)$$

É importante destacar que, para campos magnéticos suficientemente altos, a energia magnética torna-se muito maior que a energia térmica ($\mu H \gg k_B T$). Como consequência, os momentos magnéticos tendem a se alinhar com o campo aplicado e a magnetização aproxima-se da saturação. Nessa condição, a magnetização do sistema pode ser expressa por $M = n\mu$. No limite de campo elevado ($\alpha \gg 1$), obtemos $\mathcal{L}(\alpha) \approx 1 - 1/\alpha$.

Em 1927, Léon Brillouin apresentou uma abordagem quântica para a descrição do estado paramagnético. Ao contrário da abordagem semiclássica, que considera que os momentos magnéticos atômicos podem assumir qualquer orientação em relação ao campo magnético aplicado, o tratamento quântico fundamenta-se na quantização do momento angular total. Nesse caso, os momentos magnéticos, dados por $g_J \mu_B \vec{J}/\hbar$, podem assumir apenas $2J + 1$ orientações com relação ao campo magnético externo. A energia potencial de cada momento magnético na direção do campo é $-g_J \mu_B M_J H$, sendo $M_J = J, J - 1, J - 2, \dots, -J$, de modo que a magnetização do sistema pode ser expressa como:

$$M = n g_J J \mu_B \left[\frac{2J + 1}{2J} \coth \left(\frac{2J + 1}{2J} \right) a' - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{a'}{2J} \right) \right] = M_s \mathcal{B}(J, a') \quad (2.8)$$

onde $M_s = n g_J J \mu_B$ é a magnetização de saturação e o termo entre colchetes corresponde à função de Brillouin $\mathcal{B}(J, a')$, com $a' = g_J J \mu_B / k_B T$. Para grandes valores de J , isto é, $J \rightarrow \infty$, a função de Brillouin equivale à função de Langevin. Assim, como na teoria semiclássica de

Langevin, quando a' assume valores muito pequenos ($a' \ll 1$), a função de Brillouin também pode ser expandida em série de Taylor. Logo,

$$\mathcal{B}(J, a') = \frac{(J+1)}{3J} a' - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^2} a'^3 + \dots \quad (2.9)$$

Fazendo uma aproximação de primeira ordem, obtemos: $\mathcal{B}(J, a') = (J+1)a'/3J$. Dessa forma, quando a energia térmica é muito maior do que a energia magnética ($k_B T \gg \mu H$), a magnetização pode ser escrita como:

$$M = \frac{ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)H}{3k_B T} \quad (2.10)$$

Com esse resultado, a susceptibilidade magnética pode ser expressa pela Equação 2.11, que é o análogo quântico da lei de Curie descrita anteriormente, com $C = n\mu_{eff}^2/3k_B$. O momento magnético efetivo do átomo ou íon, μ_{eff} , pode ser calculado a partir da Equação 2.12, onde g é o fator de Landé (dado pela Equação 2.13, com J, L e S correspondentes aos números quânticos do momento angular total, orbital e de *spin*, respectivamente) e μ_B é o magneton de Bohr. O momento magnético efetivo de uma amostra pode ser determinado experimentalmente por meio de uma medida de susceptibilidade magnética em função da temperatura [61-63,65].

$$\chi = \frac{n\mu_0 \mu_{eff}^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.11)$$

$$\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (2.12)$$

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.13)$$

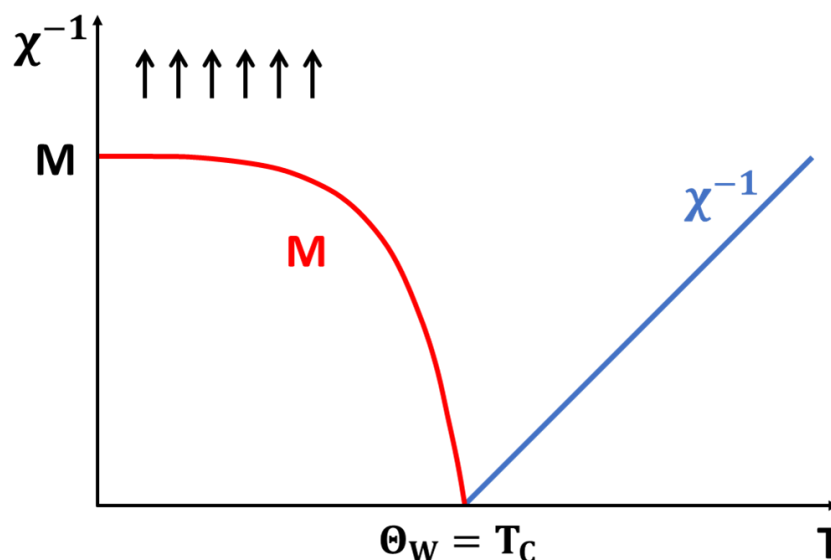
A suscetibilidade magnética expressa na Equação 2.11 é válida apenas baixos valores de campo magnético, sendo que, nessa condição, o momento magnético efetivo do íon é determinado por $g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$. Contudo, para altos valores de campo magnético, a magnetização do sistema satura e o momento magnético por íon é dado por $g_J J \mu_B$ [60].

2.1.2 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é um estado caracterizado pelo alinhamento paralelo dos momentos magnéticos mesmo na ausência de um campo magnético externo. Esse alinhamento ocorre devido a uma forte interação entre os momentos magnéticos. Abaixo de uma certa temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie (T_C), essa interação é responsável pela presença de uma magnetização espontânea (magnetização na ausência de um campo magnético externo) e pela ordem magnética de longo alcance observada nos materiais ferromagnéticos. Outra característica desses materiais, é que eles apresentam uma susceptibilidade positiva [60-61].

A Figura 2.3 mostra uma curva da magnetização e o inverso da susceptibilidade em função da temperatura ilustrando as duas regiões separados pela temperatura de Curie. Essas regiões compreendem os estados paramagnético e ferromagnético do sistema.

Figura 2.3: Dependência da magnetização M e da inversa da susceptibilidade χ^{-1} em função da temperatura.



Fonte: Adaptado da referência [67].

No início do século XX, Pierre Weiss propôs uma teoria para explicar o ferromagnetismo, a qual leva em consideração as interações entre os momentos magnéticos do sistema. Nessa teoria, ele postulou que cada momento magnético atômico está sujeito a um campo magnético efetivo gerado pelos momentos magnéticos atômicos vizinhos, o qual chamou de campo molecular interno (H_m). Esse campo é diretamente proporcional à magnetização do material, e é forte o suficiente para magnetizar a substância mesmo na ausência de um campo magnético externo [60].

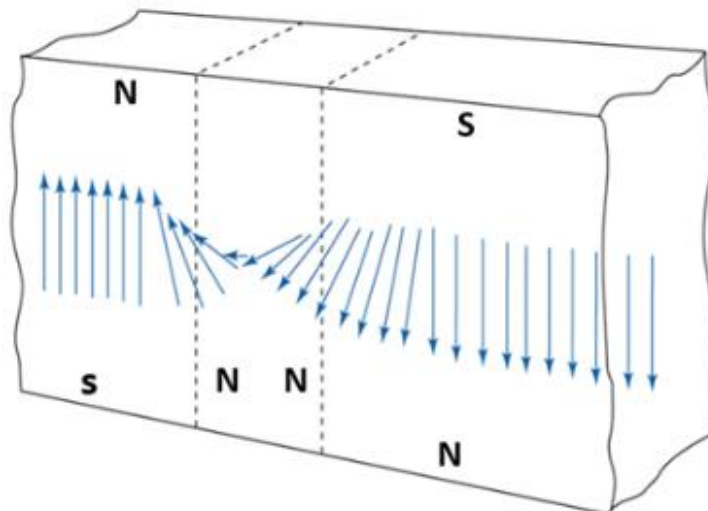
Acima da temperatura de Curie, as flutuações térmicas são altas o suficiente para sobrepor ao efeito do campo molecular e os materiais ferromagnéticos passam a apresentar um ordenamento aleatório, ou seja, tornam-se paramagnéticos, e sua susceptibilidade segue a lei de Curie-Weiss, com $T_C \cong \theta_W > 0$:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_W} \quad (2.14)$$

Para explicar a ausência de magnetização espontânea presente em materiais ferromagnéticos massivos, Weiss introduziu o conceito de domínio magnético. Ele propôs que um material ferromagnético pode ser dividido em regiões denominadas como domínios magnéticos, no interior de cada um deles os momentos magnéticos estão alinhados entre si, mas possuem direções diferentes quando comparados aos dos demais domínios, resultando em uma magnetização nula [62]. Na região de fronteira entre dois domínios, a energia do sistema é minimizada pela formação de uma camada na qual a orientação dos momentos magnéticos varia gradualmente. Essa região de transição é chamada de parede de domínio, ou parede de Bloch [64].

A figura 2.4 ilustra uma parede de 180° , separando dois domínios cujas magnetizações apontam em sentidos opostos. Essas paredes têm larguras típicas de 1000 a 10 000 Å, enquanto os domínios apresentam largura que variam de alguns µm até vários mm ou cm, dependendo do material e do campo magnético aplicado [64].

Figura 2.4: Ilustração de uma parede de domínio de 180° .

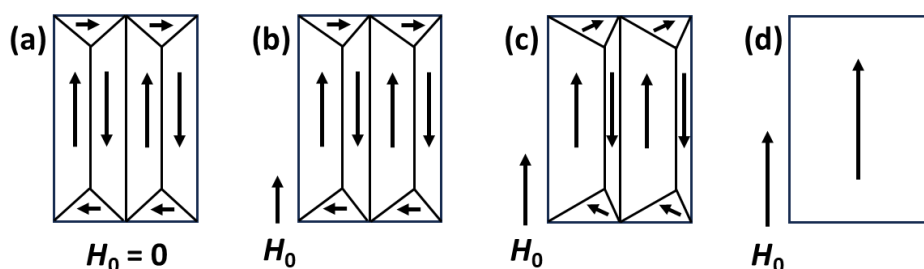


Fonte: Adaptado da referência [64].

Apesar da divisão, nos limites entre os domínios, os momentos magnéticos não se alinham paralelamente. Isso acontece porque a energia de troca entre os momentos é menor quando os *spins* adjacentes são paralelos, logo, uma mudança brusca entre momentos próximos proporciona uma alta energia. Embora essa configuração seja ideal para a energia de troca, isso leva a muitos desses *spins* ficarem fora da direção do eixo fácil de magnetização, contribuindo para o aumento da energia de anisotropia, o que também seria desfavorável ao sistema. Dessa forma, teríamos uma competição entre as duas energias: enquanto a energia de troca promove um aumento da largura da parede, a energia de anisotropia tende a reduzi-la [62].

O processo de magnetização de um material ferromagnético pode ser entendido como uma conversão de um estado de multidomínios para um de único domínio magnetizado na mesma direção do campo aplicado [62]. A Figura 2.5 ilustra o comportamento dos domínios durante o processo de magnetização de um material ferromagnético ideal. Quando o campo é nulo, ocorre a formação de domínios como mostrado na Figura 2.5 (a), resultando em uma magnetização total nula. Quando um ferromagneto está sob a ação de um campo magnético a magnetização é diferente de zero. O tamanho dos domínios magnetizados no sentido do campo aumenta enquanto os de sentido oposto ficam menores. Como resultado, o material passa a ter uma magnetização total ao longo do campo, como mostrado na Figura 2.5 (b). Nesse caso, o processo de magnetização se dá, inicialmente, pelo deslocamento das paredes que delimitam os domínios. Um aumento gradativo da magnitude do campo produz um deslocamento ainda maior das paredes e rotação dos domínios perpendiculares ao campo, como mostrado na Figura 2.5 (c). Esse processo continua até que todos os momentos magnéticos estejam paralelos ao campo magnético aplicado, de modo que com um campo muito maior, todas as paredes de domínios desaparecem e a magnetização satura, como mostrado na Figura 2.5 (d) [64]. Durante todo esse processo, não houve mudança na magnitude da magnetização de nenhuma região, apenas na direção da magnetização [62].

Figura 2.5: Esquema representando o comportamento dos domínios magnéticos numa barra de um material ferromagnético submetida a um campo magnético externo.

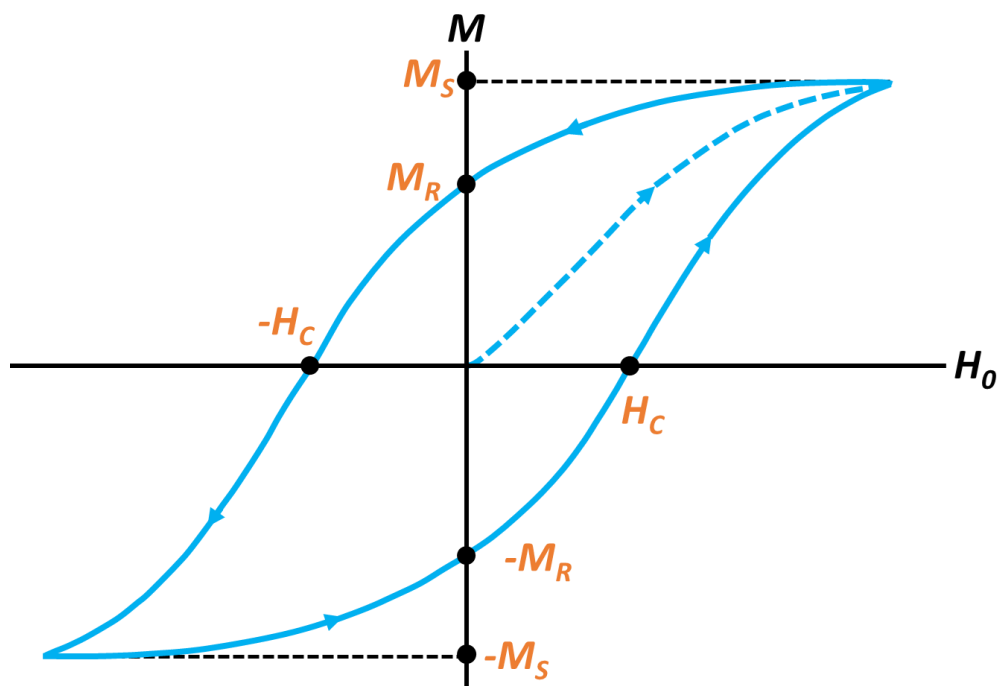


Fonte: Adaptado da referência [64].

As etapas de magnetização de um material ferromagnético que possui multidomínios resultam em curvas de magnetização em função do campo magnético com um comportamento similar ao da Figura 2.6. Inicialmente, a curva que parte da origem corresponde a de um material inicialmente desmagnetizado, chamado de virgem [64]. Abaixo da T_C , quando um campo magnético é aplicado, observa-se que a magnetização do material aumenta com o aumento do campo externo favorecendo os momentos magnéticos se alinharem na mesma direção do campo, chegando a um valor máximo quando todos seus momentos estão totalmente alinhados. A partir desse ponto o valor da magnetização é o mesmo, sendo assim chamada de magnetização de saturação (M_S). Quando o campo magnético aplicado é reduzido até zero, o material não retorna imediatamente ao seu estado inicial. Durante o processo de magnetização, ocorrem movimentos de paredes de domínio e rotações de momentos magnéticos que, em parte, são irreversíveis. Como consequência, mesmo na ausência de campo externo, o material mantém uma magnetização diferente de zero, denominada magnetização remanente (M_R).

Para anular essa magnetização, é necessário aplicar um campo magnético em sentido oposto, cujo valor mínimo capaz de reduzir a magnetização a zero é chamado de campo coercivo (H_C). O ciclo completo desse processo dá origem à chamada curva de histerese magnética [62].

Figura 2.6: Ilustração da histerese magnética e o comportamento dos domínios magnéticos durante o processo de magnetização.



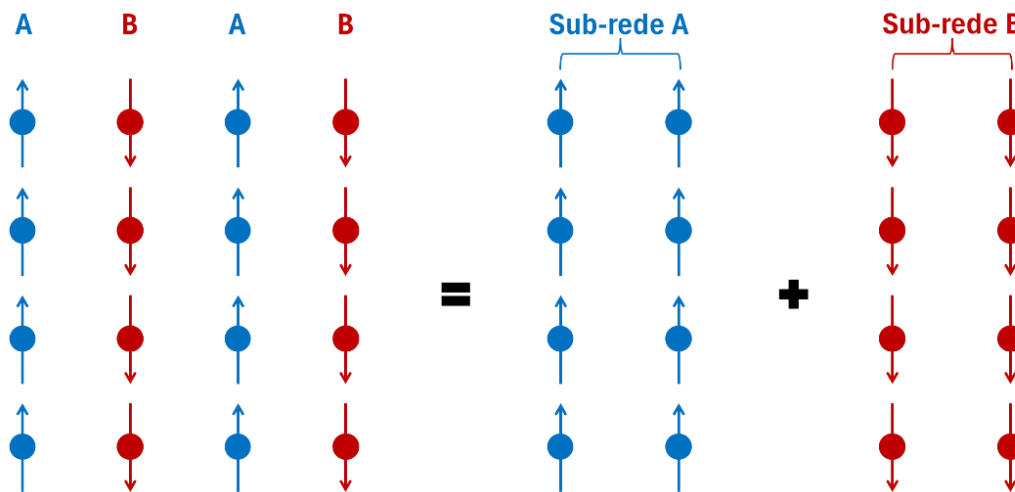
Fonte: Adaptada da referência [64].

2.1.3 Antiferromagnetismo

O antiferromagnetismo é um estado magnético ordenado abaixo de uma determinada temperatura, também originado de uma forte interação entre os momentos magnéticos. A explicação para o comportamento desse tipo de material foi apresentada em 1932, por Louis Néel. Utilizando a teoria do campo molecular de Weiss, Néel sugeriu que o campo molecular em um material antiferromagnético atua de modo a favorecer um alinhamento antiparalelo entre os momentos magnéticos adjacentes dos íons magnéticos da mesma espécie, abaixo de uma certa temperatura crítica, denominada temperatura de Néel (T_N). Assim, o material pode ser interpretado como um sistema formado por duas ou mais sub-redes magnéticas, interpenetrantes de mesma magnitude e sentidos opostos, em que cada sub-rede é magnetizada espontaneamente pelo campo molecular criado pela outra sub-rede, resultando em uma magnetização total nula [60].

O caso mais simples possível, ou seja, aquele em que a rede de íons magnéticos pode ser dividida em duas sub-redes idênticas, A e B, orientadas em sentidos opostos, é mostrado para duas dimensões na Figura 2.7.

Figura 2.7: Representação dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético com sub-redes interpenetrantes A e B de íons magnéticos idênticos.

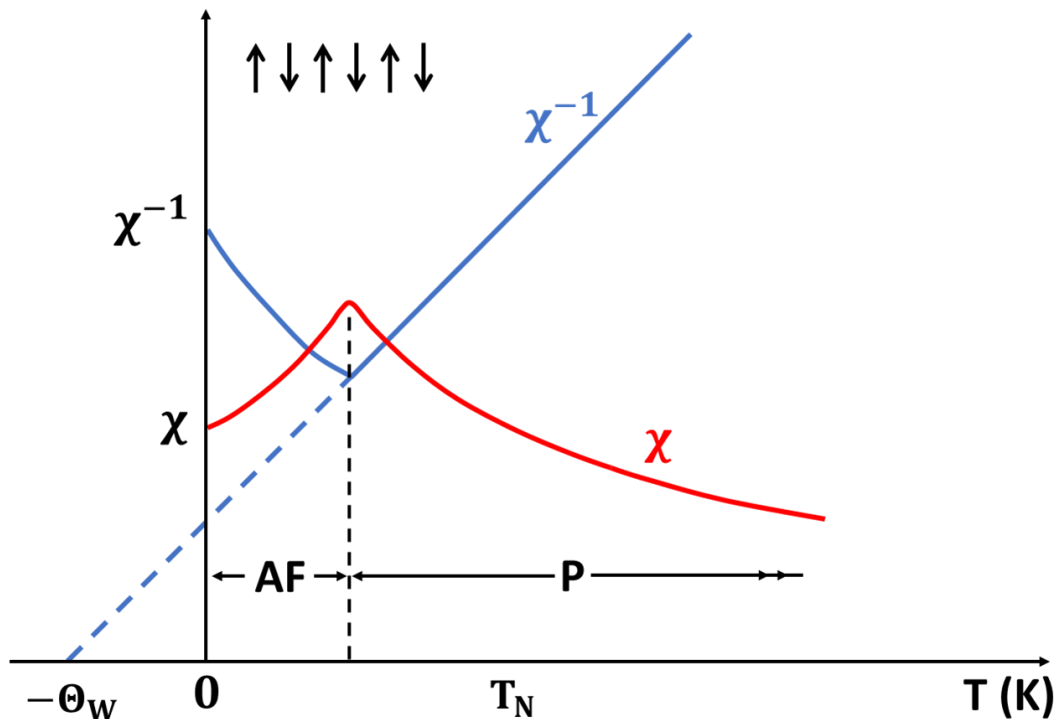


Fonte: Figura extraída da referência [68].

O comportamento da susceptibilidade (χ) desses materiais em função da temperatura é mostrado na Figura 2.8. Observa-se que à medida que a temperatura diminui, χ aumenta, atingindo seu ponto máximo em T_N . Esta temperatura representa o ponto de transição magnética

entre o estado paramagnético e o estado antiferromagnético. Abaixo de T_N , a diminuição contínua da temperatura resulta em uma redução em sua susceptibilidade magnética. Acima de T_N , o inverso da susceptibilidade mostra um comportamento semelhante ao de materiais ferromagnéticos, embora a extrapolação da curva mostre um valor negativo de θ [60,62].

Figura 2.8: Representação do comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura de um material antiferromagnético.



Fonte: Figura adaptada da referência [62].

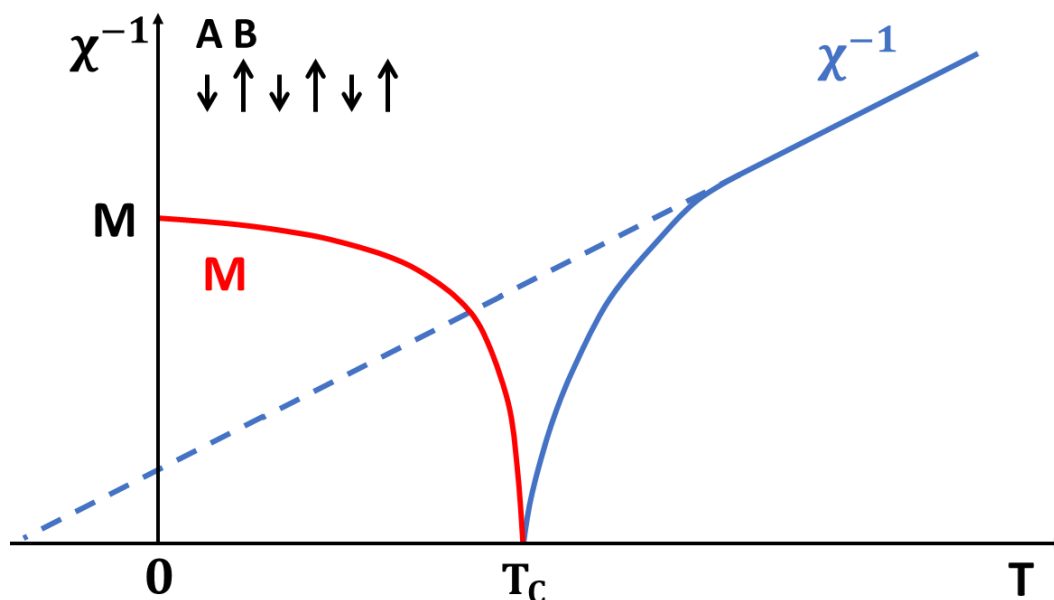
O modelo matemático que melhor descreve esse comportamento magnético nas regiões de alta temperatura é a Lei de Curie-Weiss, expressa pela Equação 2.14. Experimentalmente, um valor de Θ_{CW} positivo caracteriza o material como ferromagnético. Por outro lado, se Θ_{CW} for negativo, o material é caracterizado como antiferromagnético.

2.1.4 Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo é um estado magnético ordenado no qual os materiais exibem magnetização espontânea à baixo de uma certa temperatura crítica T_C , também chamada de temperatura de Curie. De modo semelhante aos materiais ferromagnéticos, substâncias

ferrimagnéticas consistem em domínios magneticamente saturados e apresentam os fenômenos de saturação magnética e histerese. Acima da T_C , sua magnetização espontânea desaparece e o material torna-se paramagnético [62]. O comportamento da susceptibilidade desses materiais é mostrado na Figura 2.9.

Figura 2.9: Dependência do inverso da susceptibilidade magnética antes e após a temperatura de Curie.



Fonte: Adaptado da referência [67].

Embora apresentem semelhanças gerais, as curvas de magnetização desses materiais apresentam diferenças notáveis com relação aos ferromagnéticos [63], o que decorre da organização dos momentos magnéticos nas sub-redes, que, de modo semelhante ao observado em compostos antiferromagnéticos, encontram-se alinhados antiparalelamente. Contudo, diferentemente desses materiais, as magnitudes dos momentos magnéticos nas sub-redes são distintas, resultando em uma magnetização total diferente de zero [62,63,67]. Além disso, como o campo molecular em cada sub-rede é diferente, as magnetizações espontâneas das sub-redes geralmente terão dependências de temperatura bastante distintas. A magnetização líquida, portanto, pode ter uma dependência de temperatura complicada. Às vezes, uma sub-rede pode dominar a magnetização em baixa temperatura, mas outra domina em temperatura mais alta; nesse caso, a magnetização líquida pode ser reduzida a zero e mudar de sinal em uma temperatura conhecida como temperatura de compensação. As susceptibilidades magnéticas dos ferrimagnéticos, portanto, não seguem a lei de Curie-Weiss [60].

2.1.5 Interação de troca

A origem física do campo molecular não foi compreendida até 1928, quando Heisenberg mostrou através da mecânica quântica que este campo possui forte influência de uma força de origem eletrostática, denominada força de troca [62].

Essa força é derivada de um termo quântico relacionado às interações eletrostáticas entre os elétrons dos íons adjacentes e é uma consequência do princípio de exclusão de Pauli. O cálculo quântico realizado por Heisenberg resumiu a dinâmica da interação coulombiana na constante J_{ex} e mostrou que, para dois átomos i e j , com momento angular de *spin* $\vec{S}_i\hbar/2\pi$ e $\vec{S}_j\hbar/2\pi$, respectivamente, a energia de troca entre eles é dada por [62]:

$$E_{ex} = -2J_{ex}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -2J_{ex}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \cos \phi \quad (2.15)$$

onde J_{ex} é um integral particular, chamado integral de troca, que ocorre no cálculo do efeito de troca, e ϕ é o ângulo entre os *spins*. Se $J_{ex} > 0$, E_{ex} é mínimo quando os *spins* estão paralelos ($\cos \phi = 1$) e máximo quando estão antiparalelos ($\cos \phi = -1$). Se J_{ex} for negativo, o estado de energia mais baixo resulta de *spins* antiparalelos.

Como já vimos, o ferromagnetismo se deve ao alinhamento paralelo dos momentos de *spin* em átomos adjacentes. Um valor positivo do integral de troca é, portanto, uma condição necessária para que o ferromagnetismo ocorra [62].

2.1.6 Anisotropia magnética

A anisotropia magnética expressa a dependência das propriedades magnéticas dos materiais com relação à direção. Nas seções anteriores vimos que os momentos magnéticos podem apresentar um comportamento coletivo e que, no caso dos ferromagnetos, isso se manifesta macroscopicamente na magnetização do material. Entretanto, o comportamento de uma amostra magnética em resposta a um campo externo não é necessariamente isotrópico. Em termos energéticos, isso implica na existência de um custo associado à orientação da magnetização, de modo que certas direções correspondem a mínimos de energia. De forma prática, podemos identificar o eixo de anisotropia como a direção em que a amostra atinge a saturação com mais baixo campo, também denominada de eixo de fácil magnetização.

Experimentalmente observa-se que a direção de fácil magnetização de um cristal é a direção da magnetização espontânea dos domínios no estado desmagnetizado [62].

Existem diversos fatores que podem contribuir para a anisotropia de um material e, dependendo do sistema considerado, um pode se sobressair em relação às demais. Por exemplo, em materiais na forma massiva, as energias magnetocristalina e magnetostática são as principais fontes de anisotropia, enquanto em partículas finas, filmes finos e materiais nanoestruturados, outros tipos de anisotropias, como anisotropia de forma e de superfície, também são relevantes [6]. Além disso, a magnitude e o tipo de anisotropia magnética afetam propriedades como a magnetização e as curvas de histerese [63]. Neste trabalho, há interesse particular nas anisotropias de forma, magnetocristalina e de superfície; assim, estas serão brevemente discutidas a seguir.

A anisotropia magnetocristalina pode ser definida como a tendência da magnetização de se alinhar ao longo de uma direção cristalográfica preferencial [63]. Esse tipo de anisotropia é uma propriedade intrínseca do material e leva em consideração a simetria do cristal. Sua origem está na interação do campo cristalino e no acoplamento *spin*-órbita, ou na interação dipolo-dipolo interatômica [61].

Como consequência dessa anisotropia, o processo de magnetização apresenta uma dependência com a direção cristalográfica ao longo da qual o campo magnético é aplicado [61]. A Figura 2.10 mostra as curvas esquemáticas de magnetização para um cristal único ferromagnético, com o campo aplicado ao longo dos eixos fácil e difícil. Em ambos os casos, a mesma magnetização de saturação é alcançada, mas um campo aplicado muito maior é necessário para atingir a saturação ao longo do eixo difícil do que ao longo do eixo fácil [63].

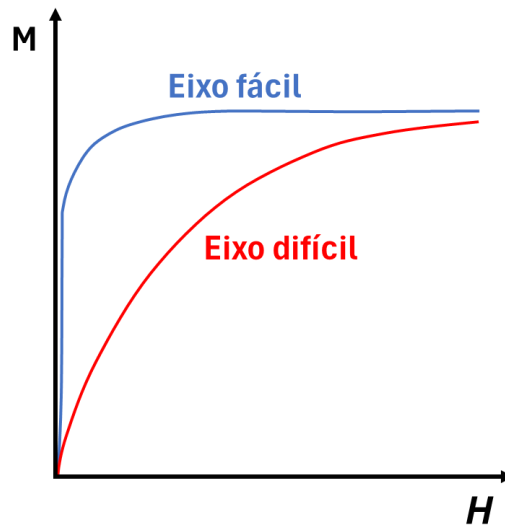
A simetria da anisotropia magnetocristalina é sempre a mesma da estrutura cristalina. Como resultado, em cristais cúbicos, a energia de anisotropia (E_a), definida como a energia necessária para mover a magnetização para fora de uma direção fácil, pode ser escrita como uma expansão em série dos cossenos diretores, α_i , da magnetização de saturação em relação aos eixos cristalinos [62-63]:

$$E_a = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.16)$$

em que α_1 , α_2 e α_3 são os cossenos dos ângulos entre a magnetização e certos eixos do cristal, chamados de cossenos diretores; K_0 , K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia, expressas em erg/cm³ ou J/m³. Valores típicos para o ferro à temperatura ambiente são $K_1 =$

$4,2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ e $K_2 = 1,5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$. A constante K_0 não tem dependência com o ângulo e geralmente é desprezada. Como na maioria das situações $K_1 \gg K_2$, o K_2 é insignificante, assim como as constantes maiores do que ele. Nesses casos, a direção de fácil magnetização é determinada pelo sinal de K_1 [62].

Figura 2.10: Curvas esquemáticas de magnetização para um ferromagneto com o campo orientado ao longo das direções difícil e fácil.



Fonte: Adaptado da referência [63].

Em cristais com estrutura hexagonal compacta, cujo a direção de fácil magnetização é o eixo c hexagonal, a energia de anisotropia depende apenas de um único ângulo, o ângulo θ entre o vetor M_S e o eixo c , e pode ser descrita como uniaxial [62]. Portanto,

$$E_a = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (2.17)$$

Na maioria das situações, considera-se apenas os termos K_1 e K_2 na Equação 2.8. O eixo c é considerado o eixo fácil quando $K_1 > K_2$, com K_1 positivo [67]. Valores típicos das constantes de anisotropia para cobalto à temperatura ambiente são $K_1 = 4,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ e $K_2 = 1,0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$. Já em partículas com apenas um único domínio magnético, a maioria dos cálculos é realizada negligenciando K_2 e usando apenas K_1 [6]. Em todos os materiais, a anisotropia diminui com o aumento da temperatura e, próximo a T_C , tende a zero, uma vez que não há orientação preferencial para a magnetização no estado paramagnético [63].

A anisotropia de forma é originada principalmente da interação dipolar e deriva do campo de desmagnetizante (H_d). Este tipo de anisotropia está presente quando o eixo de fácil magnetização depende da forma dos materiais. Obviamente, não pode ser uma propriedade intrínseca do material, pois depende da forma da amostra [61,63]. Para melhor entender o comportamento da anisotropia de forma, primeiro precisamos entender o efeito campo desmagnetizante (H_d) [63]. Este campo é criado pela magnetização da amostra e é diretamente proporcional à magnetização da amostra, e é escrito da seguinte forma:

$$\vec{H}_d = N_d \vec{M} \quad (2.18)$$

em que N_d é o fator desmagnetizante que é determinado pela forma do material e é menor para eixos longos. Para amostras alongadas, N_d é menor ao longo do eixo longo e maior ao longo do eixo curto. Sendo assim, o campo efetivo que atua dentro do material será menor do que o campo aplicado por uma quantidade igual ao campo de desmagnetização:

$$H_{eff} = H_{app} - H_d \quad (2.19)$$

Então, ao longo do eixo longo, onde N_d é pequeno,

$$H_{eff} = H_{app} - H_d \simeq H_{app} \quad (2.20)$$

e a maior parte do campo aplicado vai para magnetizar a amostra. Em contraste, ao longo do eixo curto, N_d é grande, então:

$$H_{eff} = H_{app} - H_d \ll H_{app} \quad (2.21)$$

e assim a maior parte do campo aplicado vai para superar o campo desmagnetizante. Em resumo, é mais fácil magnetizar a amostra ao longo do eixo maior. A anisotropia se torna mais intensa à medida que a razão de aspecto aumenta, com $N_d \rightarrow 0$ à medida que a distância entre os “polos” $\rightarrow \infty$ [63].

A energia de uma amostra em seu campo de desmagnetizante fornece uma contribuição para a energia própria, que depende da direção da magnetização na amostra. Para um elipsoide ferromagnético com magnetização M_S , a energia magnetostática é dada por:

$$E_m = \frac{1}{2} \mu_0 V N_d M_S^2 \quad (2.22)$$

onde N_d é o fator de desmagnetizante para a direção fácil. A energia de anisotropia está relacionada à diferença na energia, ΔE , quando o elipsoide é magnetizado ao longo de suas direções difícil e fácil [61]. Dessa forma, se $N'_d = \frac{1}{2}(1 - N_d)$ é o fator de desmagnetização para as direções perpendiculares, ou seja, difíceis, então:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \mu_0 V M_S^2 \left[\left(\frac{1}{2}(1 - N_d) \right) - N_d \right] \quad (2.23)$$

Portanto, para um elipsoide prolato a energia de anisotropia de forma é:

$$E_a = \frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{4} \mu_0 M_S^2 (1 - 3N_d) \quad (2.24)$$

Para uma esfera $N_d = 1/3$, então, $E_a = 0$, como esperado. Esse tipo de anisotropia tem maior contribuição apenas em amostras que apresentam uma estrutura de monodomínio [61].

A anisotropia de superfície tem origem na quebra de simetria existente na superfície de determinados materiais e pela redução no número de coordenação dos vizinhos mais próximos na superfície. Esse tipo de anisotropia torna-se mais significativo em materiais com dimensões pequenas, pois, à medida que o tamanho diminui, as contribuições magnéticas provenientes da superfície tornam-se mais relevantes do que as do volume da partícula. Assim, em materiais de dimensões extremamente reduzidas, a anisotropia de superfície tende a dominar sobre os demais tipos de anisotropia [6].

Em um sistema de pequenas partículas esféricas com diâmetro d , a constante de anisotropia magnética efetiva é dada pela contribuição dos termos de superfície e de volume e é representada pela Equação 2.25 [6]:

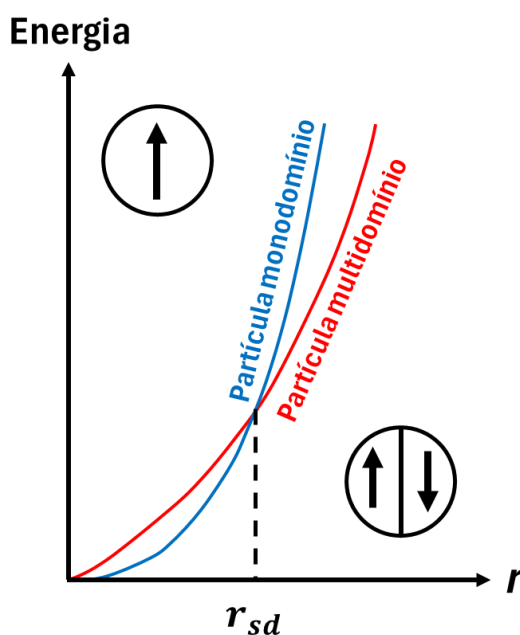
$$K_{eff} = K_V + \frac{S}{V} K_S = K_V + \frac{6}{d} K_S \quad (2.25)$$

em que K_V é a constante de anisotropia de volume, $S = \pi d^2$ é a área da superfície, $V = \pi d^3/6$ é o volume e K_S é a constante de anisotropia de superfície.

2.2 SUPERPARAMAGNETISMO

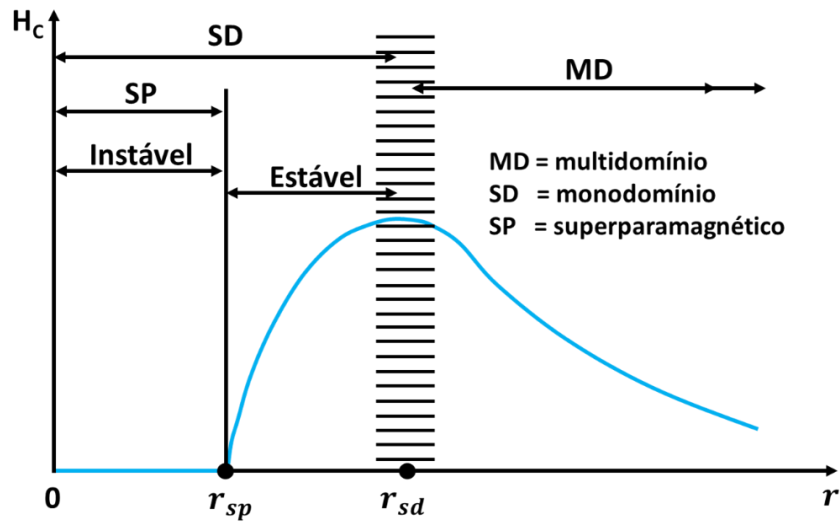
A redução das dimensões de materiais magnéticos a escalas comparáveis, ou até inferiores, às dimensões típicas das paredes de domínio evidencia o efeito do tamanho sobre suas propriedades magnéticas. Abaixo de um determinado tamanho, denominado tamanho crítico (r_c), a divisão do material em domínios magnéticos deixa de ser energeticamente favorável, uma vez que a energia necessária para a formação de paredes de domínio supera a energia associada à manutenção de um único domínio e, então, a partícula passa da estrutura de multidomínios para uma estrutura de monodomínio magnético, Figura 2.11. Nessas condições, a partícula passa a se comportar como um pequeno ímã permanente [6,63].

Figura 2.11: Estabilidade relativa de partículas de domínio único e múltiplo.



Fonte: Figura adaptada da referência [63].

A Figura 2.12 ilustra esquematicamente a variação da coercividade de pequenas partículas em função do seu diâmetro. À medida que o tamanho da partícula é reduzido, a coercividade inicialmente aumenta, devido à formação de partículas de domínio único, atingindo um máximo para um determinado tamanho crítico (r_{sd}) [62-63]. Entretanto, à medida que o tamanho da partícula diminui abaixo de r_{sd} , a coercividade diminui devido a efeitos térmicos e, eventualmente, tende a zero. Abaixo de um tamanho crítico r_{sp} , a coercividade é zero, novamente devido aos efeitos térmicos, que agora são fortes o suficiente para desmagnetizar espontaneamente um conjunto de partículas previamente saturado [62].

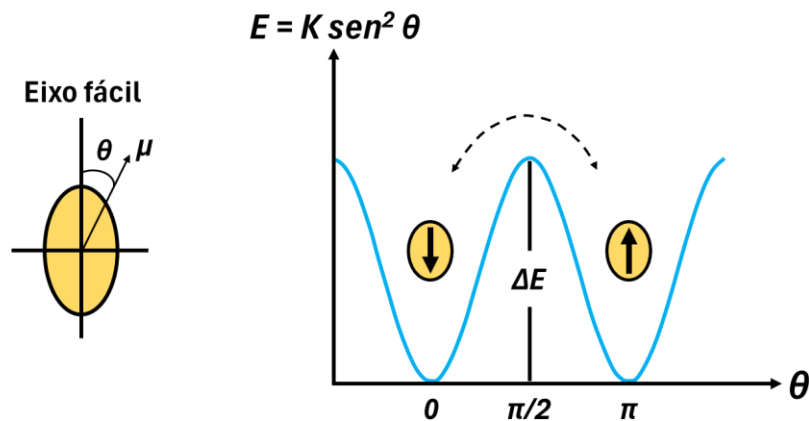
Figura 2.12: Coercividade como uma função do tamanho para pequenas partículas.

Fonte: Figura adaptada da referência [62].

A redução da coercividade em partículas de dimensões muito pequenas está associada à diminuição da energia de anisotropia com o tamanho da partícula. A fim de simplificar o problema, podemos considerar que em partículas com um único domínio magnético essa anisotropia é uniaxial, e nesse caso, a densidade de energia, E/V , de uma partícula é dada por:

$$E = K \sin^2 \theta \quad (2.26)$$

onde K é a constante de anisotropia e θ é o ângulo entre o momento magnético da partícula e o eixo de fácil magnetização. A Figura 2.13 mostra a curva de energia em função do ângulo θ .

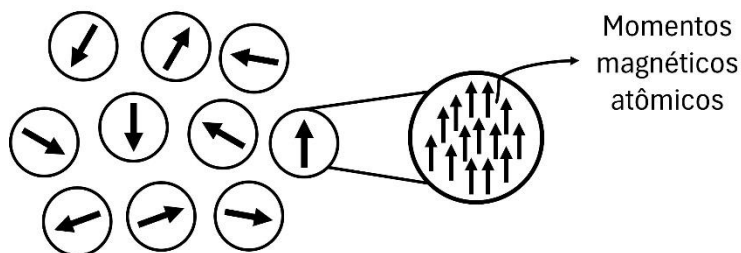
Figura 2.13: Ilustração da densidade de energia em função do ângulo entre o momento total da partícula com um único domínio magnético e o eixo de fácil magnetização.

Fonte: Figura adaptada da referência [6].

Conforme mostrado na Figura 2.13, a energia é minimizada quando $\theta = 0$ ou π . Essa energia, responsável por manter a magnetização alinhada ao longo de uma direção fácil, dá origem a uma barreira de energia, ΔE , dada pelo produto da constante de anisotropia, K , e do volume, V , da partícula. Dessa forma, uma partícula de volume V precisa de uma energia de ativação de $\Delta E = KV$ para inverter sua magnetização de uma direção fácil para outra. Com a redução do volume, o termo, KV torna-se comparável à energia térmica, $k_B T$. Nessas condições, a agitação térmica pode superar a barreira de anisotropia e promover a inversão espontânea da magnetização de $\theta = 0$ para π ou de $\theta = \pi$ para 0, mesmo na ausência de um campo magnético aplicado. Assim, abaixo de uma determinada temperatura, chamada de temperatura de bloqueio (T_B), as partículas encontram-se em um regime bloqueado, no qual não ocorre alteração na orientação de sua magnetização. Por outro lado, acima dessa temperatura, as partículas tornam-se desbloqueadas, com a orientação da magnetização variando continuamente em função da energia térmica associada às flutuações térmicas do sistema [62-63]. Consequentemente, na ausência de um campo magnético a magnetização média do sistema é nula.

Esse comportamento é denominado superparamagnetismo, pois, como resultado da competição entre as energias térmica e de anisotropia, sistemas constituídos por partículas muito pequenas apresentam um comportamento de magnetização qualitativamente semelhante ao de materiais paramagnéticos, porém com um momento magnético efetivo significativamente maior. A teoria do superparamagnetismo foi introduzida por Bean e Livingston em 1959 [62-63]. A ausência de paredes de domínio faz com que todos os momentos magnéticos atômicos da partícula estejam acoplados ferromagneticamente e girem de maneira coerente, Figura 2.14. Isto confere ao sistema superparamagnético um momento magnético efetivo da ordem de 10^4 magnétons de Bohr (três ordens de grandeza maior do que o dos materiais paramagnéticos convencionais), uma magnetização de saturação igual à do material em sua forma maciça e um campo de saturação extremamente baixos (não mais do que poucas dezenas de Oe) [60,62].

Figura 2.14: Ilustração de um sistema de nanopartículas com monodomínio.



Fonte: Figura adaptada da referência [69].

O momento magnético total (μ) é obtido pela soma de todos os momentos magnéticos atômicos que constituem a partícula, conforme expresso na Equação 2.27.

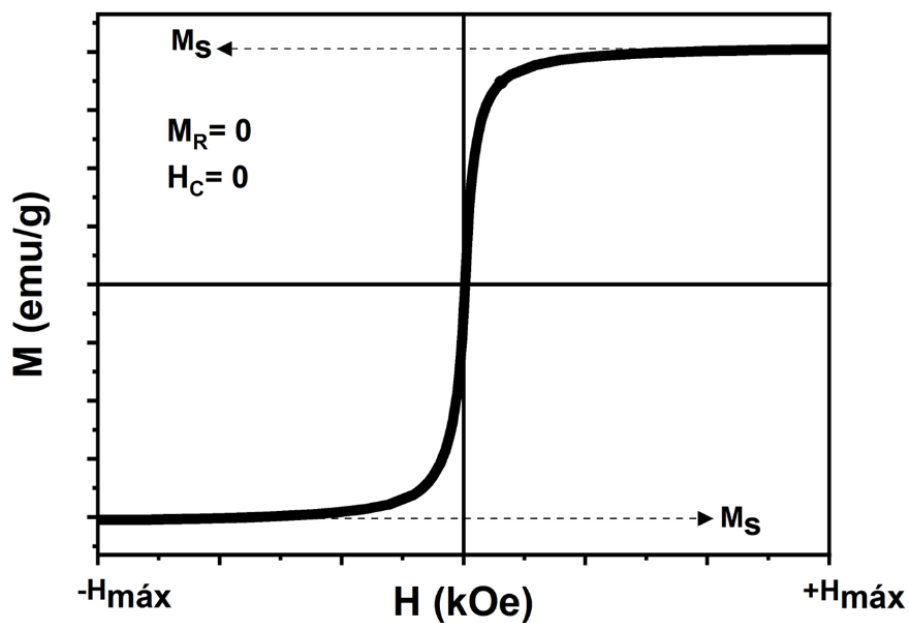
$$\mu = \sum_i \mu_i \quad (2.27)$$

onde μ_i é o momento magnético de cada átomo magnéticos que formam a partícula.

A caracterização magnética de um sistema de nanopartículas superparamagnéticas é usualmente feita por duas diferentes formas de medição: magnetização em função do campo magnético e magnetização em função da temperatura, essa última no modo *Zero Field Cooling-Field Cooling* (ZFC-FC).

A Figura 2.15 mostra o comportamento da curva de magnetização em função do campo para um sistema ideal. Diferentemente de materiais ferrimagnéticos ou ferromagnéticos, o comportamento de nanopartículas no estado desbloqueado em uma medida de M vs. H é distinguido pela ausência de histerese magnética. Nesse caso, observa-se que tanto a magnetização remanente quanto o campo coercivo são nulos. Entretanto em sistemas reais, distribuições de tamanho, anisotropia de superfície e efeitos de interações entre as partículas, são alguns dos fatores que podem alterar a resposta magnética esperada [70].

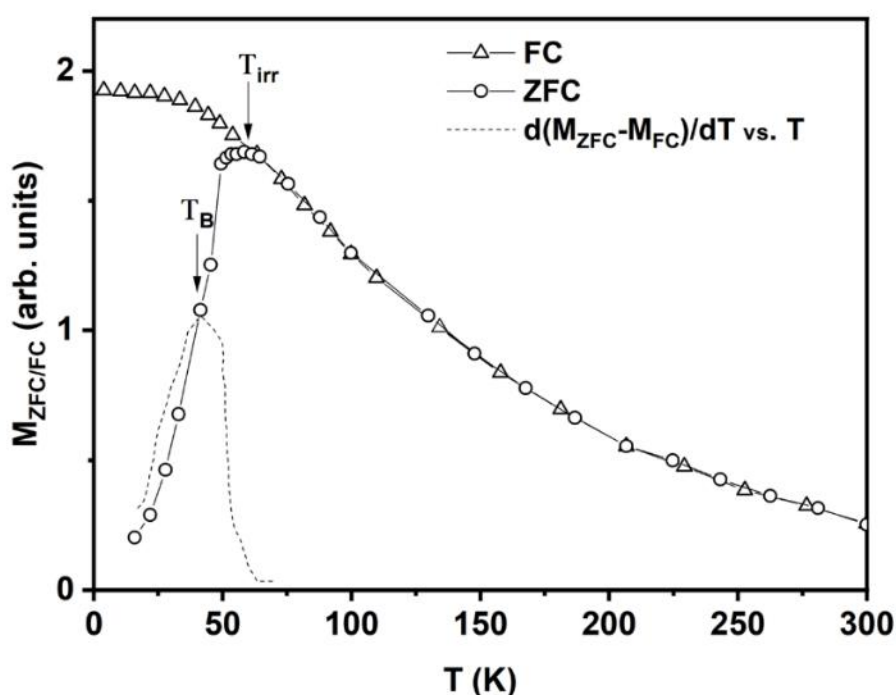
Figura 2.15: Comportamento de nanopartículas superparamagnéticas numa medida de magnetização em função do campo magnético aplicado.



Fonte: Extraída da referência [71].

A Figura 2.16 mostra uma medida de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC, na qual são destacadas duas temperaturas características: temperatura de irreversibilidade (T_{irr}) e temperatura de bloqueio (T_B). A primeira é marcada pela união entre as duas curvas e acima dela todas as partículas que compõem o sistema estão em regime superparamagnético. Já a segunda pode ser obtida considerando o ponto máximo de uma distribuição de temperaturas de bloqueio, a qual pode ser extraída a partir da derivada da diferença entre as curvas ZFC-FC em relação à temperatura, como mostra as linhas pontilhadas.

Figura 2.16: Medida de M vs. T no protocolo ZFC-FC de uma amostra de Co-Ni-B dispersas em um polímero.



Fonte: Extraída da referência [70].

2.3 ÓXIDOS DE FERRO

Os óxidos de ferro são amplamente encontrados na natureza e podem ser facilmente sintetizados em laboratório. Esses materiais figuram entre os mais antigos utilizados pela humanidade e, em sua maioria, apresentam caráter cristalino. As estruturas cristalinas dos óxidos de ferro foram determinadas principalmente por técnicas de difração de raios X em monocristais ou por difração de nêutrons. Entretanto, o grau de ordem estrutural e o tamanho dos cristais podem variar significativamente, dependendo das condições de formação [72]. Além disso, quando submetidos a variações de temperatura, esses materiais podem apresentar

diferentes transições estruturais e magnéticas, tais como a temperatura de Curie (T_C) [62], a temperatura de Néel (T_N) [62], a transição de Verwey [73] e a transição de Morin [74]. Dentre os diversos óxidos de ferro presentes na natureza nos ocuparemos em abordar a hematita (α -Fe₂O₃) e a magnetita (Fe₃O₄), que são os materiais de maior interesse neste trabalho. Algumas informações reduzidas sobre a estrutura, parâmetros estruturais e magnéticos dos dois sistemas são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Propriedades físicas e estruturais da hematita e magnetita.

	Hematita	Magnetita
Sistema Cristalográfico	Romboedro, hexagonal	Cúbico
Tipo de estrutura	Corundum	Espinélio inversa
Grupo espacial	R-3c	Fd-3m
Parâmetros de rede (Å)	$a = 0,5034, c = 1,375$ (hexagonal) $a = 0,5427, \alpha = 55,3^\circ$ (romboedro)	$a = 0,8396$
Densidade (g/cm³)	5,26	5,18
Temperatura de Curie (K)	956	850-860
Magnetização de saturação* (A·m²/kg)	0,3	92-100

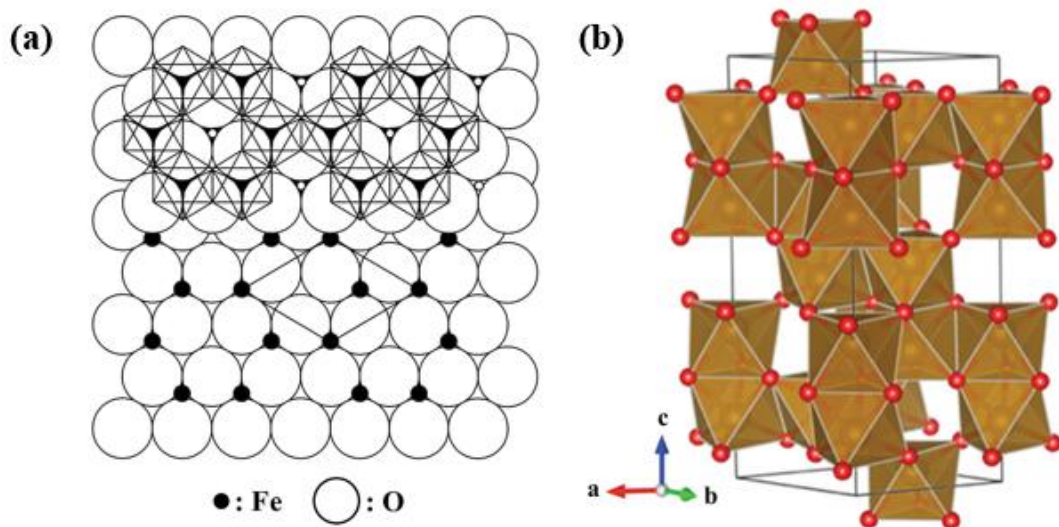
* magnetização de saturação medida à temperatura ambiente. Fonte [72].

2.3.1 Hematita (α -Fe₂O₃)

A hematita, α -Fe₂O₃, é o mais antigo mineral de óxido de ferro conhecido e é amplamente encontrada em rochas e solos [72]. Esse mineral é um composto extremamente estável em temperatura ambiente [72,75]. Sua estrutura cristalina pertence ao grupo espacial do tipo $R\bar{3}c$, cuja célula unitária romboédrica contém duas fórmulas químicas [72].

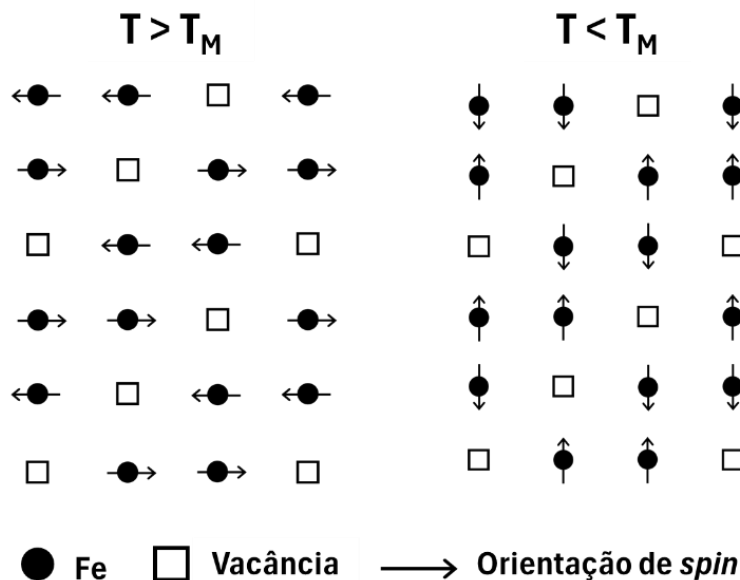
A estrutura da hematita consiste em camadas de octaedros de Fe(O)₆ que estão conectados por compartilhamento de arestas e faces (como no coríndon, α -Al₂O₃) e empilhados perpendicularmente à direção c [72,76]. Dois terços dos sítios octaédricos estão preenchidos com Fe³⁺, que estão organizados regularmente com dois sítios preenchidos seguidos por um sítio vazio no plano (001), formando, assim, anéis de seis membros (Figura 2.17 (a)) [72,77]. O compartilhamento de faces é realizado por uma leve distorção dos octaedros, o que causa um deslocamento regular dos íons Fe (Figura 2.17 (b)) [72,77]. A distorção e a ausência de ligações de hidrogênio resultam em uma estrutura compacta, responsável pela alta densidade [77].

Figura 2.17: Representação da estrutura cristalina da hematita (a) Vista ao longo do eixo c mostrando a distribuição de íons Fe sobre uma determinada camada de oxigênio e o arranjo hexagonal de octaedros. Célula unitária delimitada. (b) Modelo de poliedros do arranjo de octaedros mostrando o compartilhamento de faces. Ferro está com a cor marrom e o oxigênio de vermelho. Célula unitária delimitada.



Fonte: Figura adaptada das referências [72,76].

A estrutura de *spin* da hematita está ilustrada na Figura 2.18. Acima de 260 K (a temperatura de Morin, T_M), os íons Fe^{3+} estão acoplados antiferromagneticamente através das faces octaédricas compartilhadas ao longo do eixo c . No plano basal, existem duas sub-redes antiferromagnéticas interpenetrantes [72,78]. Apesar de apresentar um ordenamento antiferromagnético em sua estrutura, a magnetização desse material à temperatura ambiente não é nula. Esse comportamento decorre de uma leve inclinação dos momentos magnéticos dessas sub-redes em relação ao plano basal, o que resulta no surgimento de uma pequena magnetização espontânea, perpendicular a esse plano. Esse tipo particular de ordenamento magnético é conhecido como ferromagnetismo fraco [75]. Em temperaturas acima de T_M (por exemplo, à temperatura ambiente), esse efeito domina o comportamento magnético. Na temperatura de Morin, a competição entre a fraca anisotropia magnetocristalina dos íons Fe^{3+} e a anisotropia dipolar faz com que os *spins* se reorientem do plano basal para $T > T_M$ para um ângulo de 7° em relação ao eixo c para $T < T_M$ [72,79]. Nesse estado, os *spins* são exatamente antiparalelos e a hematita é antiferromagnética [72]. Essa mudança nas propriedades magnéticas é denominada transição de Morin e é observada apenas em materiais na forma maciça (*bulk*) [80]. Além disso, a temperatura na qual essa transição ocorre é altamente sensível a diversos fatores, tais como a presença de impurezas, o tamanho das partículas, modificações estruturais e a existência de vacâncias de oxigênio [72,75,79].

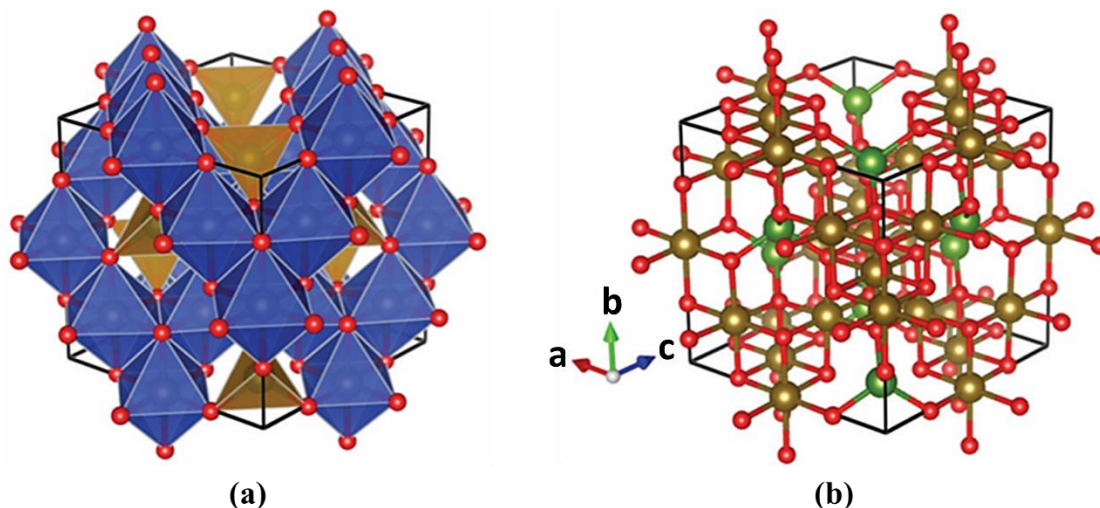
Figura 2.18: Ordenamento de *spin* da hematita abaixo e acima da temperatura de Morin.

Fonte: Figura adaptada da referência [72].

2.3.2 Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita (Fe_3O_4) é um importante mineral magnético encontrado na natureza e apresenta em sua estrutura cristalina ferro em dois estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} . Os detalhes da estrutura cristalina da magnetita foram estabelecidos em 1915, sendo uma das primeiras estruturas minerais nas quais a difração de raios X foi aplicada [56]. Esse mineral possui uma rede cúbica de face centrada (*fcc*), estrutura cristalina do tipo espinélio inverso e pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, com estequiometria geral AB_2O_4 . Nessa estrutura os íons de Fe ocupam dois sítios de coordenação diferentes, os sítios tetraédricos (representados pela letra A) e os sítios octaédricos (representados por B), gerados pelo arranjo dos íons O^{2-} na célula unitária (Figura 2.19). Os sítios de coordenação tetraédricos são formados por quatro íons O^{2-} , enquanto os sítios de coordenação octaédricos compreendem seis íons O^{2-} . Os íons Fe^{3+} são divididos igualmente entre posições octaédricas e tetraédricas, já os íons Fe^{2+} estão dispostos somente nos sítios octaédricos. Em uma estrutura do tipo espinélio inverso há 64 posições A e 32 posições B, contudo, apenas um oitavo dos sítios A e metade dos sítios B são ocupados [62,64,81]. Ademais, a magnetita é geralmente não-estequiométrica com deficiência de Fe^{3+} . O íon Fe^{2+} também pode ser substituído por outros íons divalentes como Mn^{2+} e Zn^{2+} [76].

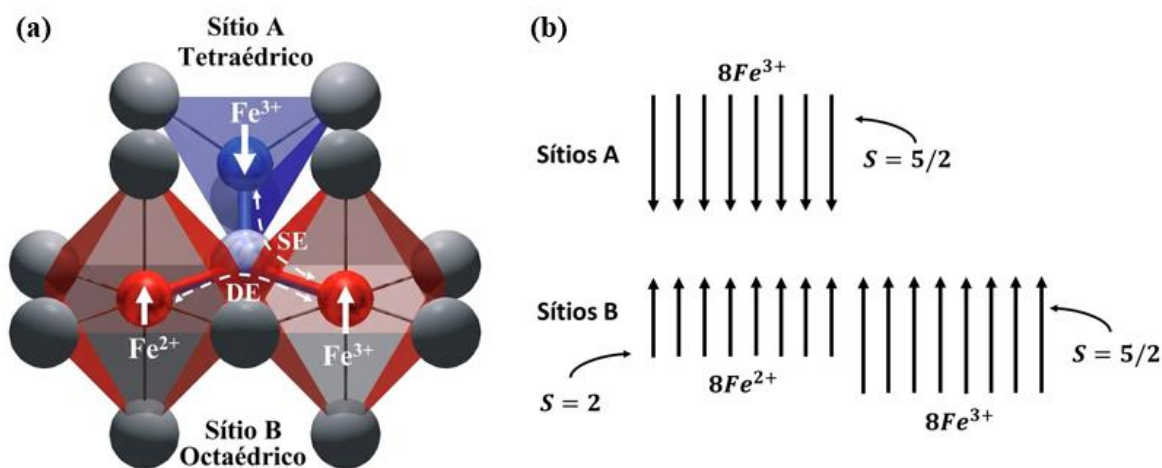
Figura 2.19: Representação da estrutura cristalina da magnetita. a) modelo poliédrico. b) modelo de bolas e varetas. Célula unitária delineada. Sítios de ferro tetraédricos estão em verde, octaédricos em marrom. O ferro está com a cor marrom e o oxigênio de vermelho.



Fonte: Adaptado da referência [76].

A Figura 2.20 (a) ilustra o arranjo dos íons na estrutura magnética da magnetita com suas respectivas interações entre os sítios. Os momentos magnéticos dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} dos sítios octaédricos vizinhos são ferromagneticamente acoplados por uma interação de *double exchange* (DE). Por outro lado, os momentos magnéticos devido aos íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos e tetraédricos são acoplados antiferromagneticamente via interação *superexchange* (SE) [60].

Figura 2.20: Representação do ordenamento dos *spins* nos sítios tetraédricos e octaédricos presente na estrutura magnética da magnetita. a) modelo poliédrico e b) modelo vetorial.



Fonte: Adaptado das referências [64,82].

A Figura 2.20 (b) mostra uma representação vetorial do ordenamento dos momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} na célula unitária da magnetita. Veja que os *spins* dos 8 íons de Fe^{3+} no sítio A cancelam os outros 8 dos Fe^{3+} do sítio B. Com isso, o momento magnético resultante é devido exclusivamente aos íons Fe^{2+} do sítio octaédrico, que têm *spin* $S = 2$, resultando em um comportamento ferrimagnético [64]. Às vezes, o termo ferromagnetismo também é utilizado para a Fe_3O_4 , o que indica que ela exibe propriedades magnéticas na ausência de um campo magnético [8].

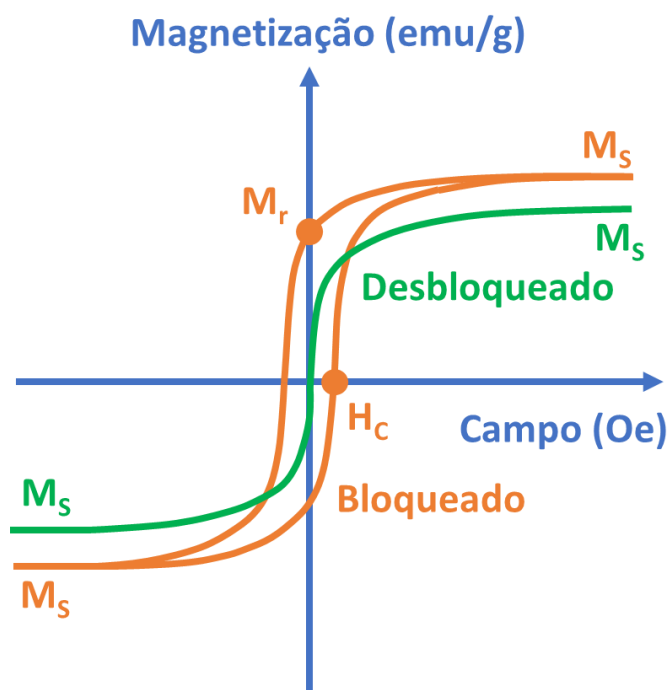
Em escala nanométrica, a magnetita pode exibir comportamento superparamagnético a depender do seu tamanho e da temperatura [8,62]. À temperatura ambiente, as NPMs de magnetita passam a apresentar um comportamento superparamagnético para tamanhos abaixo de ~ 25 nm [10,47,83,85]. Já a transição da estrutura de multidomínios para a estrutura de monodomínio ocorre, geralmente, para partículas com tamanhos de ~ 80 nm.

Apesar de sua extrema importância, o tamanho não é um parâmetro conclusivo para determinar as propriedades magnéticas desses sistemas. Outros fatores como, forma, cristalinidade e propriedades de superfície, também contribuem para o comportamento. Esses parâmetros são fortemente afetados pelos métodos sintéticos e pelos reagentes químicos usados em suas sínteses, como precursores de ferro, surfactantes, agentes redutores e solventes [8]. Assim, a relação entre o tamanho e as propriedades magnéticas das NPMs de Fe_3O_4 não é fácil de ser prevista devido às várias contribuições envolvidas, o que reforça a importância de fazer a seleção apropriada do método de síntese. No escopo desta dissertação, focaremos na análise das propriedades magnéticas em temperatura ambiente devido ao especial interesse em avaliar o potencial das nossas amostras para uso em aplicações biomédicas.

A Figura 2.21 apresenta exemplos de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para nanopartículas de Fe_3O_4 nos regimes superparamagnético (curva verde) e ferrimagnético (curva laranja). A comparação entre essas curvas evidencia as principais diferenças entre os dois regimes magnéticos na presença de um campo magnético externo. Enquanto o superparamagnetismo é caracterizado por uma resposta magnética reversível e pela ausência de histerese, o ferrimagnetismo apresenta magnetização remanente e campo coercivo, refletindo interações magnéticas mais intensas e maior estabilidade dos momentos magnéticos. Observa-se ainda que as nanopartículas superparamagnéticas exibem valores inferiores de magnetização de saturação (M_S). Esse comportamento pode ser atribuído a efeitos de superfície [62], frequentemente utilizados para explicar a redução de M_S nesses sistemas de partículas. À medida que o tamanho diminui, a razão entre átomos de superfície e de volume aumenta, intensificando a contribuição dos *spins* de superfície para a magnetização

total. O impacto negativo do efeito de superfície na magnetização pode ser explicado por várias contribuições, como a presença de uma camada de *spins* desordenados na superfície [83], camadas magneticamente inativas e comportamentos semelhantes aos de vidros de *spin* na região superficial das nanopartículas [84].

Figura 2.21: Curvas de magnetização versus campo aplicado (M vs. H) para nanopartículas de Fe_3O_4 superparamagnéticas (SPM) (cor verde) e ferrimagnéticas (FM) (cor laranja).



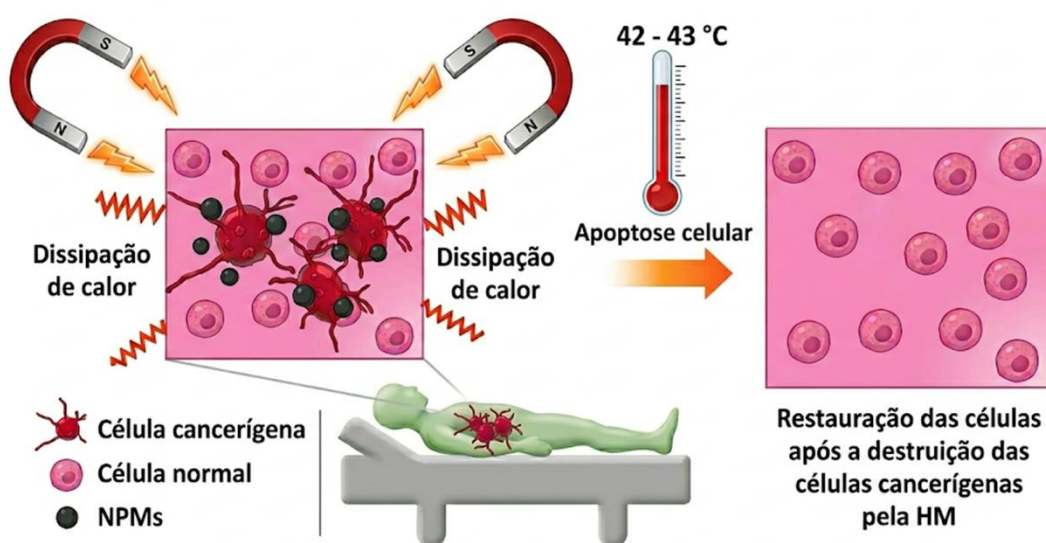
Fonte: Figura adaptada da fonte [8].

2.4 HIPERTERMIA MAGNÉTICA NO TRATAMENTO DO CÂNCER

O câncer é atualmente uma das principais causas de morte em todo o mundo. De acordo com dados da Organização Mundial da Saúde (OMS), em 2020 foram registrados aproximadamente 19,3 milhões de novos casos de câncer e cerca de 10 milhões de óbitos [86]. Projeções mais recentes da Sociedade Americana do Câncer estimam que o número de casos poderá aumentar para 35 milhões em 2050 [87]. Os tipos mais comuns incluem os de mama, pulmão, colorretal e próstata [86]. Neste cenário, novas abordagens de tratamento têm sido continuamente investigadas, sobretudo muitos estudos visam o desenvolvimento de estratégias menos invasivas e capazes de mitigar os efeitos colaterais associados aos tratamentos convencionais [3,9,10], os quais frequentemente apresentam baixa seletividade tumoral, atingindo também células saudáveis [20].

Diante desse contexto, a técnica de hipertermia magnética (HM) é uma abordagem promissora para a terapia do câncer [21,88]. O método fundamenta-se na maior sensibilidade das células cancerígenas a temperaturas superiores a 41 °C em comparação às células saudáveis. Por esse motivo, a HM tem sido investigada em estudos pré-clínicos tanto como tratamento isolado ($T > 50\text{ °C}$) quanto como terapia adjuvante ($42\text{ °C} \leq T \leq 45\text{ °C}$) [3,89-91]. O processo de aquecimento baseia-se na dissipação de calor por nanopartículas magnéticas inseridas no tecido tumoral sob a influência de um campo magnético alternado. Esse aquecimento localizado promove danos celulares que, embora reversíveis para tecidos saudáveis, são irreversíveis para as células tumorais (Figura 2.22).

Figura 2.22: Representação da aplicação do método de hipertermia magnética.



Fonte: Adaptado da referência [92].

O calor obtido a partir da aplicação do campo magnético pode ser gerado por meio de uma conversão de energia baseada no princípio da perda por histerese ou pelos processos de relaxação de Néel e Brown [93]. Entretanto, o resultado terapêutico depende de diversos fatores, incluindo o tempo de exposição, o tipo de tecido e o contexto do tratamento [94]. Notavelmente, a morte de células cancerígenas por necrose e/ou apoptose pode ocorrer mesmo em temperaturas tão baixas quanto 42 °C quando mantidas por mais de 1 h [94-95].

Além dos mecanismos físicos envolvidos no aquecimento, a resposta biológica dos tecidos desempenha papel central na eficácia da técnica. O ambiente tumoral, caracterizado por acidez, hipóxia e baixa disponibilidade de nutrientes, favorece a morte celular induzida pelo aquecimento, de modo que células normais tendem a suportar temperaturas acima de 42 °C, enquanto as células tumorais não apresentam a mesma resistência [3,96]. Essa distinção

fisiológica é determinante para a eficácia do tratamento, reforçando a hipertermia magnética como uma estratégia promissora no combate ao câncer.

Apesar dos avanços e de muitos estudos confirmarem sua eficácia, a hipertermia magnética ainda carece de metodologia padronizada, e poucos estudos ultrapassaram as fases finais de ensaios clínicos, em parte pela necessidade de compreender com maior precisão a interação das NPMs com componentes biológicos, uma vez que a explicação para mecanismo exato de sua ação não está totalmente desenvolvida. O principal problema se deve às muitas mudanças que ocorrem em uma célula em altas temperaturas [3]. Estudos *in vitro* demonstraram que temperaturas acima de 41°C bloqueia o mecanismo de reparo de dupla quebra do DNA [97]. Uma explicação mais detalhada dos efeitos da HM na replicação do DNA e na progressão do ciclo celular pode ser encontrada na referência [90].

Por fim, é importante mencionar a forma como essas nanopartículas magnéticas são conduzidas até o tumor. Assim, elas podem ser administradas por quatro abordagens distintas: injeção arterial, injeção direta na região tumoral, formação de implantes *in situ* por meio de géis contendo nanopartículas aprisionadas e direcionamento ativo, obtido a partir do revestimento das nanopartículas com ligantes específicos de direcionamento [93].

2.4.1 Eficiência de aquecimento das NPMs

A eficiência de aquecimento magnético de NPMs é geralmente avaliada pela taxa de absorção específica (SAR), do inglês *Specific Absorption Rate*, às vezes denotado como *Specific Loss Power* (SPL), geralmente definido como a potência transformada em calor por unidade de massa das nanopartículas [98], expressa pela Equação 2.28:

$$SAR = \frac{\text{Potência absorvida}}{\text{massa das NPMs}} \quad (2.28)$$

De modo geral, a SAR depende tanto dos parâmetros do campo magnético alternado quanto das características intrínsecas das NPMs, tais como tamanho, forma, magnetização de saturação, suscetibilidade inicial, anisotropia magnética e estado de aglomeração, além das propriedades do meio de dispersão (por exemplo, viscosidade ou condutividade térmica) [3,98-99]. Entre esses parâmetros, o tamanho das partículas desempenha um papel crucial na determinação da SAR, uma vez que define o regime de comportamento magnético das NPMs,

isto é, ferrimagnético ou superparamagnético [8]. Quando as NPMs se encontram no estado puramente superparamagnético, a SAR é nula [33]. À medida que o tamanho das partículas aumenta, elas se aproximam da região de transição entre os regimes superparamagnético e ferrimagnético [8]. Nessa condição, mantendo-se a frequência constante, a área do ciclo de histerese e, conseqüentemente, a SAR atingem valores máximos, mesmo sob campos magnéticos de baixa intensidade [33]. Com o aumento adicional do tamanho das partículas, estabelece-se um comportamento ferrimagnético estável [8,62]. Como resultado, o ciclo de histerese se abre gradualmente, e sua área passa a aumentar com a intensificação do campo magnético. No entanto, o tamanho das partículas encontra-se fortemente correlacionado a outros parâmetros físicos do sistema; assim, a otimização da SAR requer, em geral, o controle simultâneo de múltiplos fatores, incluindo propriedades magnéticas e estruturais [33].

Existem duas estratégias principais para a medição de SAR, classificadas como métodos calorimétricos e magnetométricos. De acordo com o método calorimétrico, se a progressão temporal da temperatura da amostra for medida, a derivada temporal da temperatura em $t = 0$ pode ser obtida. Assim, o valor da SAR da amostra pode ser calculado usando a equação 2.29:

$$SAR = c_d \frac{m_d}{m_{NPMs}} \left| \frac{dT}{dt} \right|_{t=0} \quad (2.29)$$

onde m_d e c_d são, respectivamente, a massa e o calor específico do meio de dispersão e m_{NPMs} é a massa das NPMs. Muitos são os fatores relatados na literatura que afetam a precisão dos valores de SAR coletados em processos calorimétricos. Esses incluem o volume da amostra, o gradiente de campo magnético, as perdas térmicas e a metodologia de medição. Por exemplo, o aquecimento rápido resulta em um alto gradiente de temperatura ao lidar com um grande volume da amostra, devido à alta dissipação de calor. Nesse contexto, o posicionamento do sensor de temperatura pode exercer uma influência considerável na precisão da medida [7,98].

Já a estimativa da SAR através do método magnetométricos consiste em medir a magnetização dinâmica $\vec{M}_t$ da amostra e, em seguida, realizar a integração de $\vec{M}_t$ em relação ao campo magnético aplicado $\vec{H}_t$, usando a Equação 2.30:

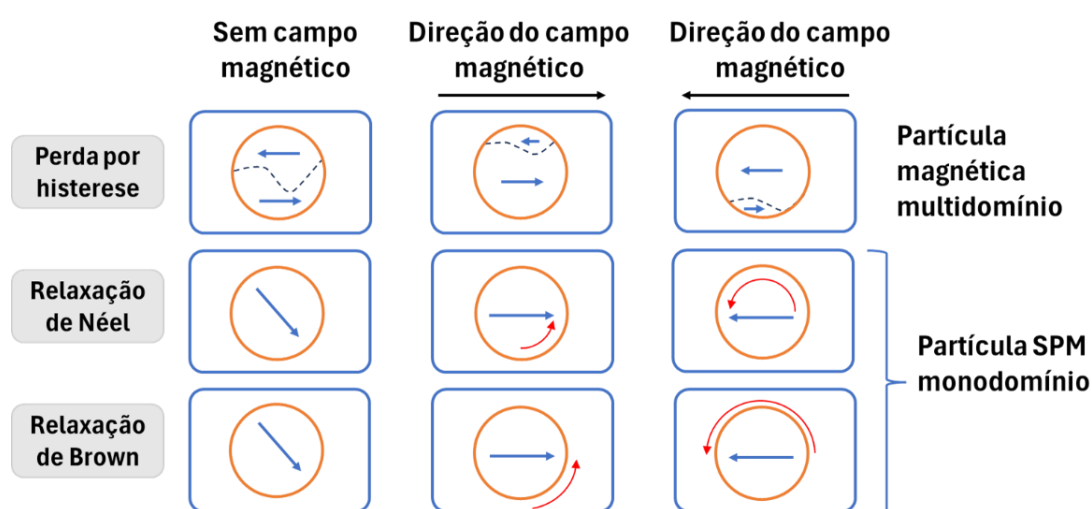
$$SAR = \frac{f}{\rho} \oint \vec{M}_t \cdot d\vec{H}_t \quad (2.30)$$

onde f é a frequência e ρ é a concentração de NPMs [98].

2.4.2 Processos de perda de energia

O aquecimento em partículas magnéticas causado por mudanças no campo magnético pode ocorrer por vários mecanismos de dissipação de calor. Os três principais são: relaxação de Néel, relaxação de Brown e perda por histerese. A Figura 2.23 é uma representação esquemática desses mecanismos.

Figura 2.23: Diferentes mecanismos de geração de calor em uma NPMs em resposta ao campo magnético AC. As setas curtas e retas representam a direção do momento magnético, as setas curvas representam o movimento ou a mudança de direção, e as linhas tracejadas representam os limites de domínio em partículas multidomínio.



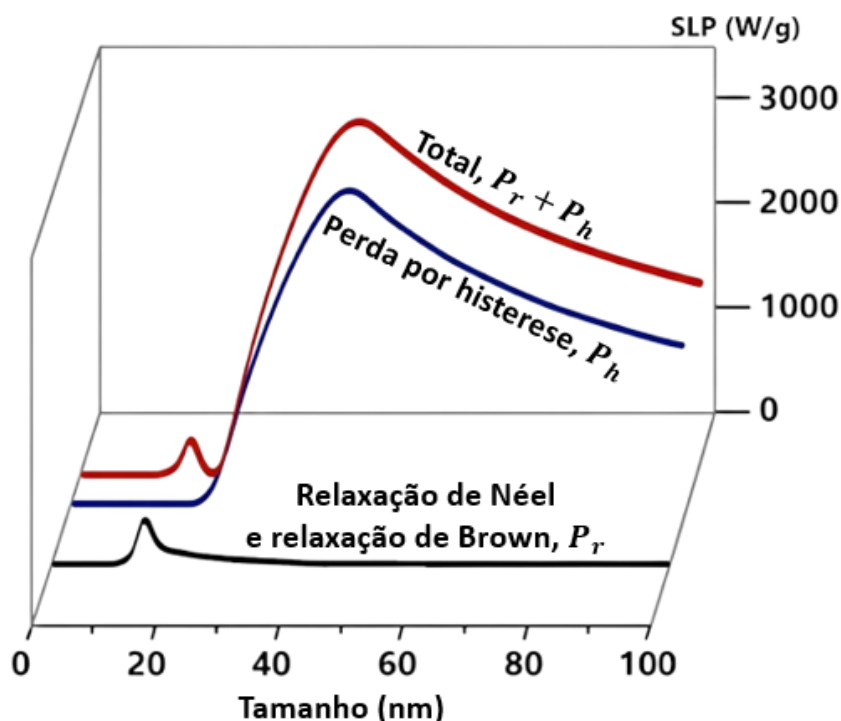
Fonte: Adaptada da referência [93].

Para partículas com tamanho na escala micro ou nano, o aquecimento devido à perda por histerese é dominante. Nesse caso, o calor é gerado pela energia térmica dissipada durante a magnetização do material através do processo de reversão de domínios magnéticos que ocorre em materiais ferromagnético ou ferrimagnéticos [40,93]. Especialmente para nanopartículas com tamanho menor do que o diâmetro crítico superparamagnético, a perda por histerese se apresenta em termos da relaxação de Néel e relaxação de Brown. A relaxação de Néel refere-se ao aquecimento devido à perda de energia produzida pela rotação dos momentos magnéticos individuais (*spins*) dentro das partículas. Por outro lado, a relaxação Browniana refere-se ao calor gerado pela rotação física das partículas no meio devido ao processo de alinhamento dos momentos magnéticos com o campo magnético externo aplicado [89,93].

A Figura 2.24 mostra o comportamento do SLP calculado versus tamanho, para o caso de nanopartícula com forma cúbica, com as contribuições dos principais mecanismos de dissipação de calor de nanopartículas magnéticas em resposta a um campo magnético alternado.

A linha preta representa a contribuição da perda por relaxamento (P_r), incluindo relaxamento de Néel e Browniano; a linha azul corresponde à contribuição da perda por histerese (P_h) e a linha vermelha é o resultado da soma da perda por relaxamento e da perda por histerese.

Figura 2.24: SLP calculado versus tamanho da nanopartícula. Linha preta: Contribuição da perda por relaxamento (P_r), incluindo relaxamento de Néel e Browniano; linha azul: contribuição da perda por histerese (P_h); linha vermelha: soma das contribuições de P_r e P_h .



Fonte: Adaptada da referência [40].

No regime abaixo do tamanho de 20 nm, o P_t origina-se principalmente de P_r , com um SLP baixo, não ultrapassando 500 W/g, mesmo em seu máximo. À medida que o tamanho aumenta para o regime ferrimagnético, a contribuição de P_h torna-se dominante, a contribuição de P_r sendo desprezível, e o SLP torna-se grande (aproximadamente 3000 W/g para 50 nm). Como a quantidade de calor dissipada é proporcional à área do loop de histerese no regime ferrimagnético, nanoestruturas com H_C e M_S otimizados são ideais para maximizar o valor do SLP [40].

3 DETALHES EXPERIMENTAIS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo, são descritos os procedimentos e técnicas experimentais utilizados para síntese e caracterização das amostras investigadas neste estudo. Inicialmente, é apresentada a metodologia de síntese empregada para preparação das amostras. Em seguida, são apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural, morfológica, magnética e calorimétrica das amostras.

3.1 O MÉTODO HIDROTÉRMICO

O método de síntese hidrotérmica consiste na redução de soluções aquosas de sais metálicos a temperatura ambiente, na presença de uma base, com o auxílio de um reator no processo formação das nanoestruturas. Esse último procedimento envolve condições de elevadas pressões (>136 atm) e temperatura (> 200 °C) para obter as nanopartículas de magnetita. Bastante utilizado para produção desses óxidos, esse método oferece a vantagem de controlar o tamanho das partículas e outras propriedades, possibilitando ainda a incorporação de surfactantes e revestimentos [10]. Dessa forma, esse método se destaca como uma rota relativamente simples e de custo acessível, o que o torna bastante atrativo e adequado para a obtenção das amostras investigadas. Por essa razão, foi selecionado como rota de síntese adotada neste trabalho.

Dentre os inúmeros trabalhos que sintetizaram partículas de óxido de ferro através de rotas hidrotérmicas, destacamos o trabalho desenvolvidos por Jia *et al.* [2], o qual foi usado neste trabalho como referência para síntese das nanopartículas. Em seu artigo, Jia *et al.* [2] apresentaram um processo hidrotérmico para crescer nanoestruturas de hematita na forma de anéis e tubos. Em seguida, estas partículas são submetidas a um tratamento térmico em atmosfera contendo hidrogênio, que reduz os íons de ferro e as transformam em magnetita. Nesta reação são mantidas as características morfológicas, mas a partícula torna-se ferrimagnética. Nas seções seguintes, iremos apresentar cada um destes processos em detalhes.

3.1.1 Preparação das amostras

Para a preparação das amostras foram utilizados reagentes descritos na Tabela 3.1, adquiridos da marca Sigma-Aldrich.

Tabela 3.1: Sais de partida utilizados no processo de síntese das amostras.

Sais de partida	Fórmula química
Cloreto de ferro (III) hexahidratado (99,9%)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cloreto de ferro (II) tetra hidratado (99,9%)	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Fosfato monossódico (99,9%)	NaH_2PO_4
Sulfato de sódio (99,9%)	Na_2SO_4

No processo de síntese das amostras, foram preparadas duas soluções aquosas: a primeira contendo cloreto de ferro (II) (0,06 mol) e cloreto de ferro (III) (0,15 mol), e a segunda contendo sulfato de sódio (0,5 mmol, exceto para a amostra M10, para a qual não foi utilizado) e fosfato de sódio (ζ mmol), ambas à temperatura ambiente, sendo que ζ assume os valores exibidos na Tabela 3.2. Essas soluções foram então misturadas para obtenção da solução final com um volume de 80 mL. A solução resultante foi mantida sob agitação constante por aproximadamente 30 minutos para homogeneização. Em seguida, a solução foi transferida para uma autoclave com capacidade para 100 mL, e levada ao forno a uma temperatura de 220 °C por 12 horas. Após o tratamento, foi aguardado o esfriamento da autoclave a temperatura próxima à ambiente, e em seguida o precipitado foi separado por meio de um processo de centrifugação (velocidade de 3500 rpm durante 10 minutos) e lavado por quatro vezes com água destilada para eliminação dos sais indesejados. Para finalizar o processo de síntese das nanoestruturas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o precipitado foi levado à estufa para secagem a 50°C, durante 72 horas.

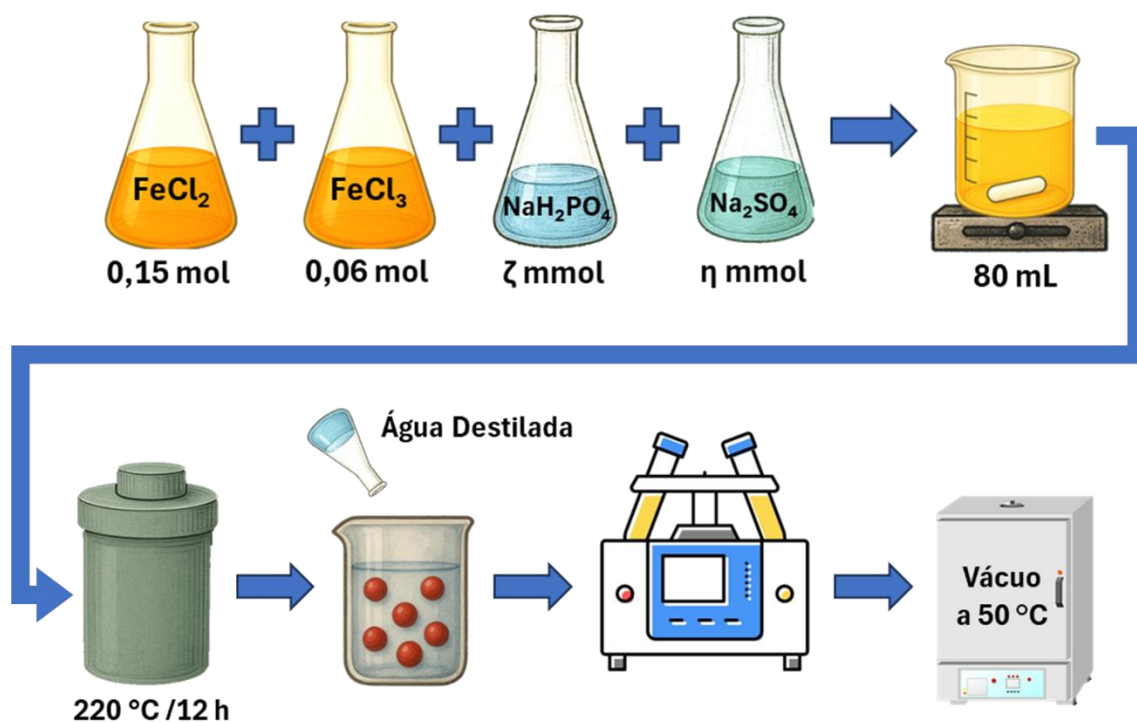
Nesse estudo, a síntese das amostras foi realizada com uma concentração fixa de sulfato e diferentes quantidades de fosfato, variando a proporção fosfato/sulfato com o objetivo de obter nanoestruturas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com diferentes tamanhos e morfologias. Cada reação apresentou um rendimento da ordem de ≈ 45 mg de partículas, obtidas na forma de um pó com coloração de marrom a avermelhado.

A fim de obter as nanopartículas de magnetita, as nanoestruturas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram submetidas a um processo de redução química. Para isso, as partículas foram colocadas em uma barca feita de uma tela de aço, a qual permite a passagem do fluxo de gás, mas retém o material sobre a placa, sendo então introduzidas em um forno tubular horizontal. Neste forno as partículas foram submetidas a um tratamento térmico a 350 °C por 6 h, sob um fluxo contínuo de gás mistura hidrogênio/nitrogênio (N_2 95% - H_2 5%). O fluxo foi mantido durante toda a rampa de aquecimento e resfriamento, garantindo que, em nenhum momento, as partículas

fossem expostas à atmosfera ambiente em altas temperaturas. Após o término do processo de redução, o pó cristalino que antes do processo tinha uma coloração de marrom a avermelhado passa a ter uma cor cinza escuro a preto.

A Figura 3.1 mostra o fluxograma com a sequência de etapas executadas para obtenção das amostras estudadas.

Figura 3.1: Ilustração do processo de síntese para obtenção das amostras por meio do método de síntese hidrotérmica.



Fonte: Autoria própria.

Para uma melhor organização dos resultados, as amostras analisadas neste trabalho foram designadas de acordo com um padrão específico, detalhado na Tabela 3.2. As letras f e s acompanhadas dos números representam, respectivamente, as proporções de fosfato e sulfato de sódio utilizadas para preparação de cada amostra.

Tabela 3.2: Nomenclatura utilizada nos resultados para a identificação e a concentração de NaH_2PO_4 e Na_2SO_4 utilizado nas amostras.

Amostra	M01	M10	M11	M12	M14	M15	M18	M110
Proporção	0f:1s	1f:0s	1f:1s	1f:2s	1f:4s	1f:5s	1f:8s	1f:10s
NaH_2PO_4 (mmol)	0,000	0,500	0,500	0,250	0,125	0,100	0,062	0,050
Na_2SO_4 (mmol)	0,500	0,000	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500

3.1.2 Mecanismo de formação das nanoestruturas de α -Fe₂O₃

O mecanismo de formação das nanoestruturas ocas de α -Fe₂O₃ baseia-se em um processo de crescimento anisotrópico seguido de dissolução preferencial, conforme proposto por Jia *et al.* [2]. Inicialmente, a forte adsorção de íons NaH₂PO₄ sobre os planos prismáticos (110) e (100) da α -Fe₂O₃ restringe o crescimento nessas direções e favorece o crescimento ao longo da direção [001], resultando na formação de nanopartículas em forma de cápsula. Medidas de difração de elétrons de área selecionada (SAED) das nanopartículas, em tempos iniciais de reação e ao final do processo, confirmam que essa direção de crescimento é preservada durante toda a evolução morfológica [2].

Este crescimento anisotrópico é resultado da estrutura cristalina da hematita, conforme discutido por Cornell *et al.* [72]. Segundo o autor, na superfície deste óxido, quando em um meio aquoso, encontramos grupos hidroxilas em três possíveis coordenações com os átomos de Fe. Entretanto, os autores relatam que a adsorção de íons em óxidos de ferro é considerada como envolvendo apenas os grupos de superfície em coordenação simples [72], especialmente nos planos prismáticos (110) e (100), por meio da formação de complexos binucleares bidentados [2]. Essa adsorção é fortemente ancorada e pode impedir a liberação de átomos de ferro das superfícies. [72]. A densidade de hidroxila nas diferentes faces da hematita está apresentada na Tabela 3.3. Observe que na direção cristalina (001) não existem hidroxilas de coordenação simples, diferentemente das direções paralelas ao eixo 001, como os (100) e (110).

Tabela 3.3: Densidade de hidroxila nas diferentes faces da hematita [72].

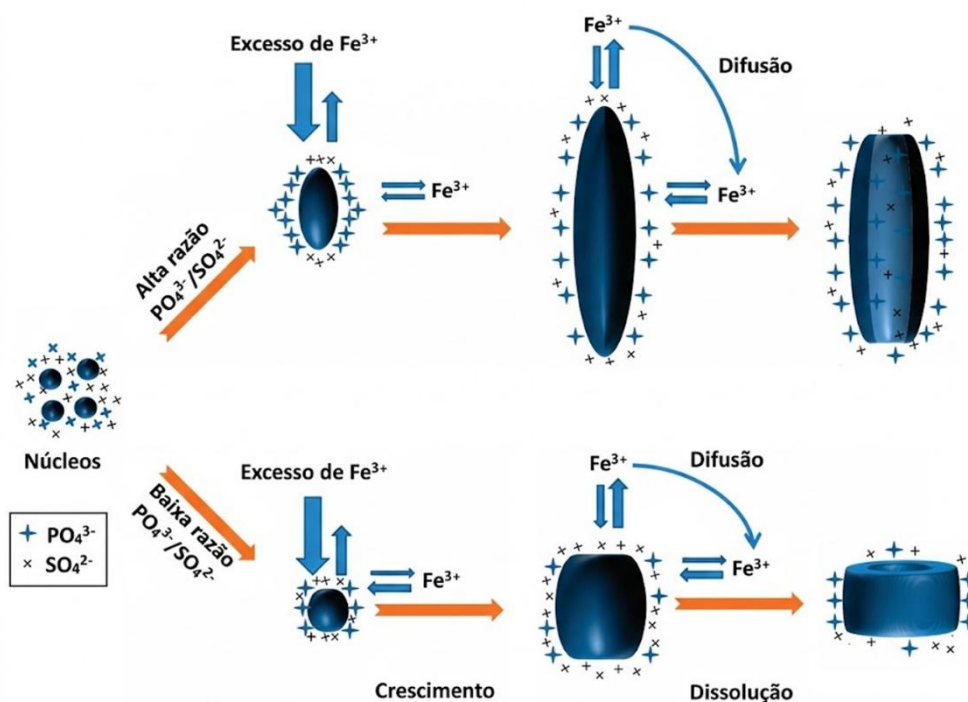
Face	Simple	Dupla	Tripla	Simple pares
	Grupos coordenados/nm ⁻²			Coordenados/nm ⁻²
[100]	5,8	2,9	-	2,9
[110]	5,0	5,0	5,0	2,5
[012]	7,3	-	7,3	3,7
[104]	5,3	5,3	5,3	-
[018]	-	6,3	3,2	-
[113]	4,1	4,1	8,3	2,1
[001]	-	13,7	-	-

Diante disso, Jia *et al.* [2] observaram que sob condições ácidas e em altas temperaturas de reação, ocorre a dissolução preferencial das extremidades dessas nanopartículas ao longo da direção [001], uma vez que o plano (001) apresenta baixa afinidade de adsorção para fosfato e

sulfato. As paredes laterais das nanoestruturas, compostas predominantemente pelos planos das famílias $\{110\}$ e $\{100\}$, permanecem protegidas pela adsorção desses íons. Como consequência, a dissolução ocorre principalmente ao longo do eixo c , levando à formação de estruturas ocas do tipo nanoanéis e nanotubos. Além disso, embora apresentem seletividades de adsorção semelhantes nos planos cristalinos da α - Fe_2O_3 , o fosfato possui afinidade de adsorção significativamente maior, atuando principalmente como controlador de forma e promovendo o crescimento anisotrópico. O sulfato, por sua vez, apresenta fraca adsorção superficial e desempenha papel mais relevante como ligante em solução, favorecendo a dissolução da α - Fe_2O_3 por coordenação com íons férricos, conforme foi confirmado pelos autores por meio de experimentos realizados separadamente com apenas um dos aditivos [2].

Na presença exclusiva de fosfato, formam-se nanobastões curtos ou nanopartículas em forma de cápsula. Em contraste, quando apenas sulfato é utilizado, obtêm-se nanopoliedros sem crescimento anisotrópico pronunciado, indicando que a fraca adsorção do sulfato não é suficiente para modificar significativamente o crescimento cristalino [2]. Portanto, a formação das nanoestruturas resulta da ação cooperativa desses dois íons, de modo que variando a concentração de íons NaH_2PO_4 e Na_2SO_4 , é possível ajustar a razão de aspecto da partícula, passando do formato de anel para tubo. A formação das nanoestruturas descrita acima está esquematizada de forma resumida na Figura 3.2.

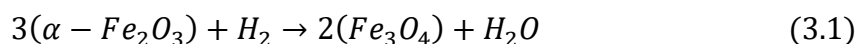
Figura 3.2: Esquema representativo da formação das nanoestruturas de hematita.



Fonte: Adaptado da referência [2].

Para tempos de reação prolongados, os experimentos realizados por Jia *et al.* [2] mostram que tanto os processos de adsorção e dessorção, quanto os processos de dissolução e recristalização tendem ao equilíbrio, conduzindo a morfologias termodinamicamente mais estáveis, como nanoprismas ou discos de baixa razão de aspecto. Além disso, parâmetros experimentais como temperatura e pH exercem influência decisiva: temperaturas insuficientes não favorecem a formação de nanoanéis uniformes, enquanto valores elevados promovem crescimento excessivo; pH mais altos inibem a dissolução devido à menor concentração de prótons.

O processo de redução ao qual as partículas de hematita, obtidas por síntese hidrotérmica, foram submetidas para a conversão em magnetita pode ser descrito pela cinética apresentada na Equação 3.1.



Destacamos que as partículas de magnetita são magnéticas a temperatura ambiente, e por isso, toda a manipulação deve ser cuidadosamente feita sem o uso de utensílios ferromagnéticos, além disso, a magnetita não é quimicamente estável em altas temperatura, podendo ser facilmente oxidada.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção vamos apresentar alguns detalhes importantes sobre a instrumentação usada neste trabalho. Estão descritos os equipamentos utilizados, as condições das medidas e o objetivo de cada técnica. Além disso, discutiremos alguns conceitos importantes relacionados às técnicas de caracterização utilizadas para a obtenção de todos os resultados estudados neste trabalho, são elas: a difração de raios X, microscopia eletrônica, magnetometria e calorimetria.

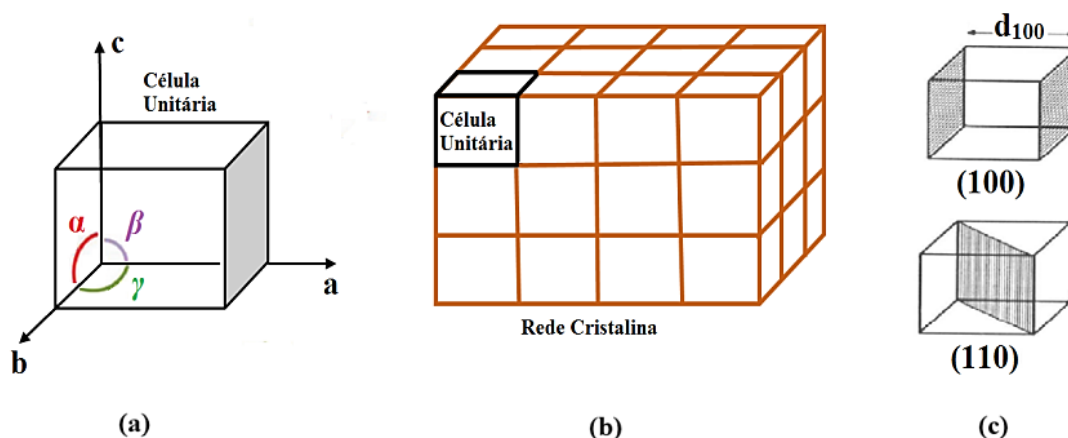
3.2.1 Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) em policristais, também denominada difratometria de pó, aliada ao método de refinamento de Rietveld, constitui uma das principais técnicas para a caracterização estrutural de materiais [100]. Em materiais cristalinos, os átomos estão

organizados de maneira periódica em uma rede tridimensional formada por células unitárias empilhadas de modo ordenado, conferindo ao cristal uniformidade estrutural e periodicidade espacial [101-102], conforme ilustra Figura 3.3 (a). A célula unitária corresponde à menor unidade de repetição da estrutura cristalina e pode ser classificada em sete sistemas cristalinos distintos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, romboédrico (ou trigonal), hexagonal, monoclínico e triclínico. Cada sistema cristalino é descrito por seis parâmetros de rede: a , b e c (os comprimentos dos eixos cristalográfico) e α , β e γ (os ângulos interaxiais), Figura 3.3 (b). Os três elementos que definem uma estrutura cristalina são o grupo espacial (a partir do qual derivam-se o sistema cristalino, a classe do cristal e os elementos de simetria), as dimensões da célula unitária e as coordenadas atômicas. De forma geral, a descrição completa de uma estrutura cristalina é especificada por três elementos fundamentais: o grupo espacial — do qual derivam o sistema cristalino, a classe cristalina e os elementos de simetria —, as dimensões da célula unitária e as coordenadas atômicas que especificam a posição dos átomos no interior da célula unitária [102-103].

A disposição periódica dos átomos em uma estrutura cristalina conduz à formação de planos cristalográficos, definidos como conjuntos de planos que interceptam pontos da rede cristalina. Esses planos são identificados por meio dos índices de Miller, os quais correspondem, no espaço recíproco, aos inversos das interseções do plano com os eixos cristalográficos no espaço real. A separação entre planos cristalográficos adjacentes é denominada distância interplanar [101,104]. A Figura 3.3 (c) ilustra os planos cristalográficos (100) e (110) para um sistema cúbico.

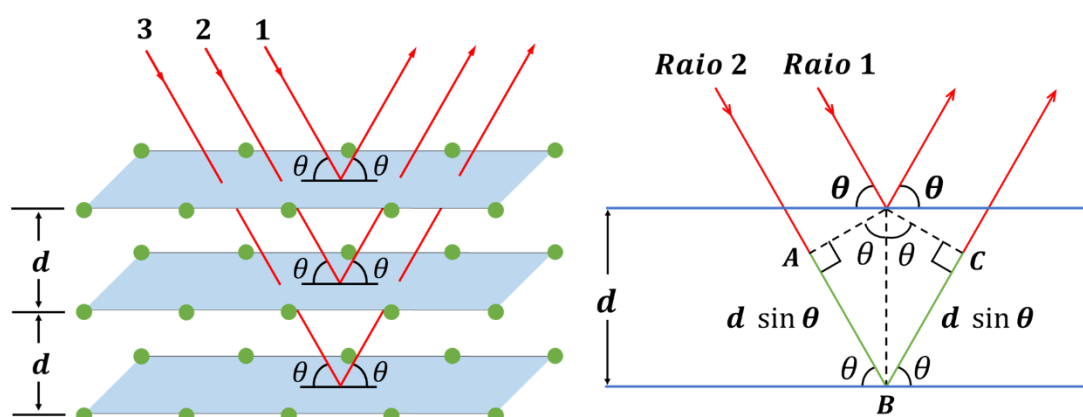
Figura 3.3: Representação da (a) célula unitária, (b) rede cristalina e (c) de planos cristalográficos.



Fonte: Figura adaptada da referência [104].

A técnica de difração de raios X, inicialmente proposta em 1912 por Von Laue, consiste basicamente na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra e na detecção dos fótons de raios X espalhados elasticamente (espalhamento coerente) devido a interação dos raios X com os átomos do material. A organização dos átomos no cristal comporta-se como uma rede de difração tridimensional: quando atingidos, os átomos dispersam as ondas em várias direções. Se as ondas refletidas conservarem a energia e a fase da onda incidente, ocorrerá o fenômeno de interferência construtiva [100,102]. A Figura 3.4 mostra um esquema da interação dos feixes de raios X com um arranjo de átomos e a diferença de caminho entre dois raios vizinhos.

Figura 3.4: Representação de Bragg para a difração de raios X.



Fonte: Figura extraída da referência [105].

O fato dos raios X possuírem comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas no cristal é o que faz com que seja possível a ocorrência do fenômeno da difração dos raios X em materiais cristalinos [105]. A partir da análise dos padrões de DRX é possível obter informações sobre a estrutura do cristal. A incidência de raios X sobre o arranjo periódico e regular de átomos em uma rede cristalina resulta na interferência construtiva dos raios X espalhados elasticamente em direções bem definidas.

Para descrever esse fenômeno de interferência em cristais, William Lawrence Bragg formulou uma relação matemática que estabelece a condição para a ocorrência da difração de raios X. Bragg deduziu que um feixe incidente sobre um conjunto de planos cristalográficos origina um feixe difratado coplanar, sendo o ângulo entre o feixe difratado e o feixe transmitido igual ao dobro do ângulo de incidência em relação ao plano cristalino [100,102]. Desse modo, para que ocorra interferência construtiva, a diferença de caminho entre dois feixes refletidos por planos cristalográficos adjacentes deve ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente.

Conforme ilustrado na Figura 3.4, considerando que a soma das diferenças de caminhos $\overline{AB}$ e $\overline{BC}$ resultará em uma interferência construtiva, essa condição pode ser expressa pela Equação 3.2, conhecida como lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad n \in \mathbb{Z} \quad (3.2)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar referente ao plano (hkl) e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado [100,105].

Em uma medida de difração de raios X, obtém-se um difratograma expresso como um gráfico da intensidade dos fótons de raios X difratados em função do ângulo de espalhamento 2θ . Os picos de difração observados resultam de interferências construtivas e são característicos de cada material, permitindo a identificação e a quantificação das fases cristalinas presentes na amostra. As posições angulares desses picos fornecem informações sobre a rede cristalina, tais como simetria, grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas, enquanto o perfil dos picos possibilita a extração de propriedades físicas da amostra, incluindo o tamanho médio de cristalito, microdeformações e desordens no empacotamento atômico da rede cristalina.

As medidas de DRX das amostras estudadas nesse trabalho foram realizadas em um difratômetro da marca Panalytical Empyrean, configurado com geometria Bragg-Brentano (em que a amostra permanece fixa, enquanto o detector e a fonte de raios X giram de forma sincronizada em $\theta:2\theta$) e fontes de radiação K_{α_1} e K_{α_2} de cobre (1,54056 Å e 1,544339 Å, respectivamente), no Laboratório de Raios X (RX), localizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) com a colaboração da pesquisadora Barbeny de Jesus Santos. Todas as medições foram efetuadas à temperatura ambiente, no intervalo angular 2θ de 20 - 80°, com passo de 0,013°. Para a identificação das fases cristalinas, foi utilizado o software *X'Pert HighScore* versão 1.0, no qual foi realizada uma comparação do padrão experimental com um padrão extraído do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [106].

O difratômetro utiliza um tubo de raios X selado a vácuo, composto por um cátodo (filamento de tungstênio) e um ânodo de cobre, no qual os raios X são gerados a partir da colisão de elétrons de alta energia com os átomos do ânodo, caracterizando uma fonte convencional de raios X. Para isso, elétrons são emitidos pelo filamento por efeito termiônico, em decorrência da passagem de uma corrente elétrica de 40 mA, e acelerados em direção ao ânodo por uma diferença de potencial de 40 kV aplicada entre o cátodo e o ânodo. Ao colidirem com o ânodo, parte dos elétrons incidentes sofrem rápida desaceleração ao penetrar no material, perdendo

energia cinética. Como consequência, são emitidos fótons de raios X com uma distribuição contínua de comprimentos de onda, conhecida como espectro contínuo de raios X ou radiação de *Bremsstrahlung*, cuja energia corresponde à variação da energia cinética dos elétrons durante o processo de desaceleração. Ressalta-se que apenas uma pequena fração da energia cinética dos elétrons é convertida em radiação X, sendo a maior parte dissipada na forma de calor. Além disso, uma parcela dos elétrons incidentes possui energia suficiente para ejetar elétrons das camadas eletrônicas mais internas dos átomos do ânodo, deixando-os em estado excitado. O preenchimento dessas vacâncias por elétrons provenientes de camadas mais externas resulta na emissão de fótons de raios X com energias bem definidas, iguais à diferença de energia entre as camadas envolvidas. Esses fótons compõem o espectro discreto de raios X, característico do material utilizado como ânodo [102].

O espectro de raios X obtido por tubos de raios X apresenta uma componente discreta, na qual aparecem picos intensos (espectro de linhas características, K_α e K_β) que se superpõem a componente contínua. A energia e a intensidade do espectro de linhas características emitidas dependem da tensão e da corrente elétrica aplicadas, respectivamente [101].

3.2.1.1 Refinamento Rietveld

O refinamento de Rietveld, amplamente empregado na análise quantitativa de fases cristalinas, consiste em ajustar um padrão de difração calculado a um difratograma experimental obtido por difração de raios X, de modo a minimizar a diferença entre as intensidades observadas e calculadas por meio do método matemático de mínimos quadrados. O objetivo central desse procedimento é reproduzir, com a maior fidelidade possível, a forma, a posição e a intensidade dos picos de difração experimentais. Os ajustes são realizados em programas computacionais especializados, tais como DBWS, FullProf e GSAS. Esses softwares permitem refinar parâmetros estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas, fator de escala, coeficientes térmicos isotrópicos), parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros de assimetria, orientação preferencial, entre outros. Para as nossas análises optamos pelo software DBWS.

Proposto por Hugo M. Rietveld em 1967, o método estabelece as equações utilizadas para o cálculo das intensidades e para a descrição do perfil dos picos da curva teórica, permitindo a extração de informações detalhadas sobre a estrutura cristalina do material analisado. Parâmetros como grupo espacial, posições atômicas, parâmetros de rede, bem como a posição, a largura e a intensidade dos picos de difração, são utilizados como dados iniciais

para a geração do padrão calculado, sendo iterativamente ajustados até que os perfis teóricos se aproximem ao máximo do padrão experimental [107-108].

O método fundamenta-se no mecanismo matemático de minimização por mínimos quadrados residuais, visando minimizar a função S_y , definida como a soma, sobre todos os pontos do padrão de difração, das diferenças ponderadas entre as intensidades observadas e calculadas [107-110].

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (3.3)$$

em que $y_{i(obs)}$ e $y_{i(calc)}$ são a intensidades observada e calculada no i -ésimo ponto, respectivamente, e w_i é o peso ou desvio de cada ponto medido, dado por $w_i = 1/y_{i(obs)}$.

A intensidade calculada em cada ponto ($y_{i(calc)}$) é determinada pelo somatório das contribuições de todas as reflexões de Bragg dos vizinhos mais próximos e da radiação de fundo (background) como mostrado na Equação 3.4:

$$y_{i(calc)} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (3.4)$$

onde, S é o fator de escala, L_K é uma função que inclui os fatores de Lorentz, polarização e de multiplicidade, F_K é o fator de estrutura, ϕ é a função perfil da reflexão, P_K é a função orientação preferencial, A é o fator de absorção para a K -ésima reflexão de Bragg ($K = h, k, l$, índices de Miller que identificam a reflexão de Bragg) e y_{bi} é a intensidade do *background* para o i -ésimo ponto, cuja contribuição é ajustada a partir de uma função polinomial de alta ordem.

O fator de estrutura (Equação 3.5) está relacionado com a estrutura cristalina (composição atômica, posições atômicas x , y e z e índices de Miller h , k e l) do material e é o fator predominante na intensidade do pico.

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \cdot \exp [-M_j] \quad (3.5)$$

onde N_j é o fator de multiplicidade de ocupação no sítio, f_j é o fator de espalhamento atômico e M_j é um fator associado aos efeitos térmicos [111-113].

A função de perfil dos picos de difração pode ser representada por diferentes formas analíticas, tais como as funções Gaussiana, Lorentziana ou Pseudo-Voigt, entre outras. Dentre essas, a função Pseudo-Voigt foi adotada nas análises realizadas neste trabalho. Essa função, apresentada na Equação (3.6), resulta da combinação linear entre uma função Gaussiana (Equação 3.7) e uma função Lorentziana (Equação 3.8). O parâmetro de mistura η é expresso como $N_A + N_B(2\theta)$ em que N_A e N_B são parâmetros refináveis.

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (3.6)$$

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{\beta_k \pi^{1/2}} \exp \left[-C_0 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\beta_k^2} \right] \quad (3.7)$$

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi \beta_k} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\beta_k^2} \right]^{-1} \quad (3.8)$$

Nas Equações 3.7 e 3.8, temos a presença de um termo fundamental para a análise do tamanho de cristalito denotado por β_k , o qual corresponde à largura à meia altura dos picos de difração (FWHM). Os demais termos, $C_0 = 4 \ln 2$ e $C_1 = 4$, são constantes de normalização associadas às funções de perfil. A largura dos picos varia com 2θ devido as condições experimentais (fonte de radiação e alinhamento do equipamento), bem como devido as características físicas das amostras. O alargamento dos picos é descrito pela Equação 3.9, na qual os parâmetros U , V e W são refináveis.

$$\beta_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.9)$$

A qualidade do refinamento pode ser avaliada ao final de cada ciclo por meio de diferentes índices, conhecidos como fatores de confiança. Um desses índices é o fator R de Bragg (R_B), apresentado na Equação 3.10, que considera a intensidade integrada observada e calculada dos picos de difração. Outro fator relevante é o fator R ponderado (R_{wp}), definido pela Equação 3.11, amplamente utilizado para monitorar a convergência do refinamento ao longo dos ciclos, devendo apresentar redução progressiva e estabilização quando o mínimo global é atingido.

Um parâmetro adicional amplamente empregado para avaliar a qualidade global do ajuste é o "*Goodness-of-fit*" (S). Este fator é definido como a razão entre R_{wp} e R_{exp} , sendo R_{exp} o valor estatisticamente esperado, descrito na Equação (3.12). Nessa equação, N representa o número de pontos utilizados no refinamento e P é o número de parâmetros ajustados. Idealmente, ao final do processo de refinamento, o valor de S deve ser próximo da unidade, indicando um bom ajuste entre os dados experimentais e o modelo calculado [107,111].

$$R_B = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i y_i("obs")} \quad (3.10)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \quad (3.12)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{(N - P)^2}} \quad (3.13)$$

3.2.1.2 Tamanho do Cristalito

Um dos parâmetros estruturais analisados neste trabalho foi a dimensão das nanoestruturas obtidas. A estimativa do tamanho médio dos cristalitos das amostras foi realizada por meio da equação de Scherrer. Esse modelo, apresentado na Equação (3.14), estabelece uma relação inversa entre o tamanho médio dos cristalitos e a largura à meia altura (*full width at half maximum* — FWHM) dos picos de difração, β :

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.14)$$

onde k é um parâmetro que depende de parâmetros cristalinos e da morfologia do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ é ângulo de Bragg [101,113].

Além da contribuição intrínseca associada ao tamanho finito dos cristalitos, a largura dos picos de difração apresenta também uma contribuição de origem instrumental. Dessa forma, para obter estimativas mais precisas do tamanho real dos cristalitos, o valor de β utilizado na Equação 3.15 deve ser corrigido conforme a Equação 3.16. A largura instrumental, β_{inst} , pode ser extraída a partir de uma medida de DRX realizada em uma amostra padrão composta por cristalitos grandes e altamente homogêneos, para os quais o alargamento dos picos é atribuído exclusivamente aos efeitos instrumentais. No presente trabalho, essa correção foi realizada utilizando um difratograma de uma amostra padrão certificado de hexaboreto de lantânio (LaB₆) [114].

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (3.15)$$

em que β_{exp} é a largura à meia altura do pico da amostra analisada e β_{inst} é a largura à meia altura do pico da amostra padrão.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica poderosa para a caracterização de materiais, pois, além de permitir elevadas ampliações da amostra, possibilita a realização de análises cristalográficas e espectroscópicas. A formação das imagens no microscópio eletrônico ocorre a partir da interação entre o feixe de elétrons acelerados e a amostra. A ampliação é realizada por um conjunto de lentes eletromagnéticas, enquanto o registro da imagem pode ser feito por meio de uma tela de material fluorescente, por filme fotográfico específico para MET ou, mais comumente, por uma câmera CCD (*Charge-Coupled Device*) [115]. Em particular, a microscopia eletrônica de transmissão é amplamente empregada na obtenção de imagens de partículas finas, uma vez que possibilita a aquisição de imagens com elevada resolução espacial.

As imagens de MET presentes nesse trabalho foram obtidas no microscópio MET 120kV (JEM1400plus) pertencente ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano) localizado em São Cristóvão/SE. Antes de serem colocadas no equipamento, as nanopartículas foram dispersas em isopropanol com ultrassom e depositadas em grades de cobre comerciais para microscopia eletrônica, com um filme ultrafino de carbono amorfo.

3.2.3 Medidas de Magnetização

A caracterização magnética das amostras foi feita por meio de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs. H) e em função da temperatura no modo *Zero-Field Cooling* (ZFC) e *Field-Cooled Warming* (FCW).

As medidas de M vs. H foram realizadas em um intervalo de $-15 \text{ kOe} < H < 15 \text{ kOe}$ e temperatura constante de 300 K. Já as medidas ZFC/FCW foram realizadas com campo aplicado de $H = 100 \text{ Oe}$ e em um intervalo de temperatura de 5 K à 320 K. Todas as medidas foram normalizadas pela massa real da amostra usado na medição.

Todas as medidas foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante, ou do inglês *Vibrating-Sample Magnetometer* (VSM), modelo QD PPMS DynaCool pertence ao Laboratório Interinstitucional de Medidas Magnéticas e Transporte, localizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

No protocolo da medida ZFC a amostra foi resfriada da região de alta temperatura até a mínima temperatura do sistema sem a presença de um campo magnético aplicado. Em seguida, foi aplicado um campo magnético constante e a magnetização foi medida durante o aquecimento até a temperatura atingir 320 K.

No modo FCW, também conhecido como FC, a amostra foi resfriada sob a aplicação de um campo magnético externo até 5 K, após a magnetização foi medida durante o aquecimento (com o mesmo campo aplicado). Além desses modos, também existe o *Field-Cooled Cooling* (FCC), que consiste em resfriar a amostra sob a ação de um campo magnético constante, realizando a medida simultaneamente [116].

O funcionamento desse equipamento baseia-se na indução de uma tensão alternada nas bobinas de detecção, gerada pela variação do fluxo magnético quando a amostra é submetida a vibração mecânica [117]. O campo magnético pode ser aplicado nas direções transversal ou longitudinal em relação ao eixo de vibração da amostra. Durante a medição, a amostra é fixada em uma das extremidades de uma haste rígida e não magnética, enquanto a extremidade oposta é acoplada a um motor ou alto-falante, responsáveis por promover a vibração controlada.

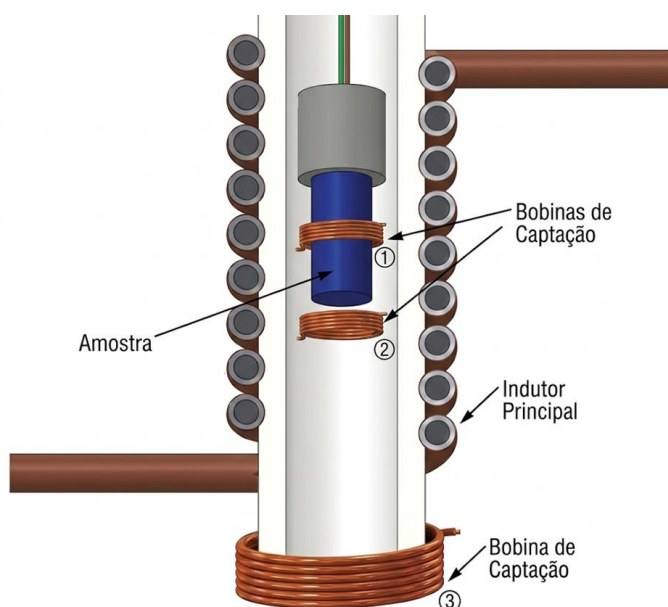
A magnetização da amostra é determinada a partir dos sinais elétricos induzidos nas bobinas de detecção, os quais apresentam a mesma frequência de vibração e são proporcionais ao momento magnético da amostra, bem como à amplitude e à frequência da vibração [67,117-118].

3.2.4 Medidas de Hipertermia Magnética

Para avaliar a eficiência de aquecimento das amostras em aplicações de hipertermia magnética, foi utilizado um sistema de indução *home-made*, localizado na Universidade Pública de Navarra, na Espanha. O equipamento é composto por um conjunto de bobinas e por um sistema de aquisição de dados acoplado a um computador. Nos experimentos, suspensões contendo concentrações conhecidas das amostras foram submetidas a um campo magnético AC, com amplitude e frequência previamente definidas, gerado por uma bobina de ar conectada em paralelo com um circuito ressonante alimentado por um amplificador de potência linear.

A aquisição da magnetização dinâmica da amostra, $M(t)$, é realizada por meio de um sistema de três bobinas de captação, conforme ilustrado na Figura 3.5. No interior da bobina de ar encontram-se duas bobinas de captação concêntricas, enroladas em sentidos opostos e conectadas em série (bobinas 1 e 2). A bobina superior envolve o suporte da amostra, posicionado no centro geométrico da bobina de excitação, enquanto a bobina inferior, denominada bobina de compensação, é posicionada de modo que, na ausência da amostra, a tensão induzida no conjunto seja minimizada. Uma terceira bobina de captação (bobina 3), posicionada fora da bobina de excitação, é utilizada para medir a intensidade e a fase do campo magnético aplicado, na qual o sinal induzido se encontra exatamente em fase com o campo magnético aplicado à amostra em toda a faixa de frequências investigada.

Figura 3.5: Esquema do setup experimental das medidas de hipertermia magnética.



Fonte: Extraída da referência [119].

A magnetização dinâmica, $M(t)$, é determinada a partir da tensão induzida no sistema de captação, de acordo com a relação:

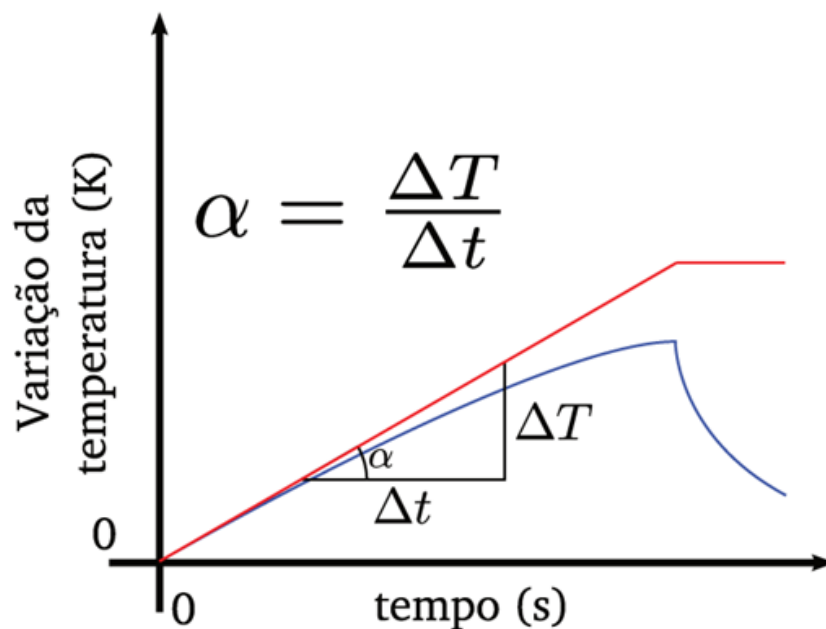
$$V(t) = \xi \cdot f \cdot M(t) \quad (3.16)$$

onde f é a frequência do campo magnético e ξ uma constante de acoplamento calculada numericamente a partir da geometria do dispositivo.

As medidas de magnetização dinâmica foram realizadas para um campo máximo de 40 kA/m e frequência de 311 kHz, enquanto as medidas de temperatura em função do tempo foram coletadas para um campo magnético de 32 kA/m e frequência de 311 kHz, em intervalos de 600 s.

Para obter os valores de SAR pelo método calorimétrico, a Equação 2.29 também foi utilizada, para fins de comparação. Para isso, algumas considerações foram feitas. Primeiramente, realizou-se, em todas as curvas, a subtração da temperatura inicial do sistema. Em seguida, foram elaborados os gráficos da variação da temperatura em função do tempo. Para obter a inclinação inicial da temperatura na Equação 2.29, a curva de evolução da temperatura foi ajustada a uma reta, conforme mostrado na Figura 3.6.

Figura 3.6: Ajuste da curva de aquecimento. Curva de aquecimento de um sistema adiabático em vermelho e não adiabático em azul.



Fonte: Extraída da referência [120].

Como as medidas analisadas neste trabalho referem-se a um sistema real, nem todo o calor gerado pelo campo magnético permanece no sistema. Isso resulta em um aquecimento não linear, como evidenciado nos gráficos das medidas de hipertermia magnética apresentados na Seção 4.3. Então, para extrair o valor de $\Delta T/\Delta t$, foi feito um ajuste linear no início da curva (Figura 4.13), onde a resposta é mais linear, adotando sempre a mesma janela de tempo para todas as curvas (60 – 120 s). O calor específico da água foi assumido como $4,19 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{K}^{-1}$. De qualquer forma, deve-se lembrar que o SAR calculado dessa forma sempre é subestimado [120].

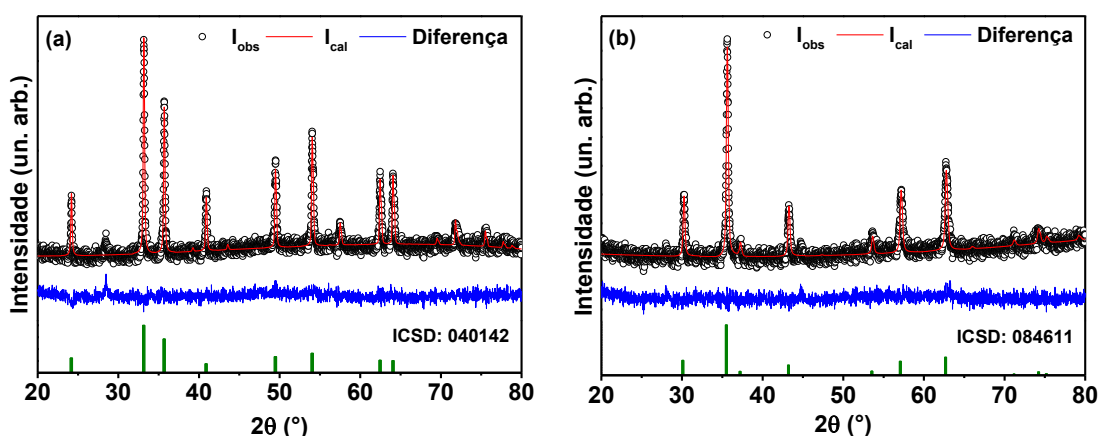
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são analisados e discutidos os resultados obtidos para todas as amostras estudadas neste trabalho. Os resultados aqui apresentados mostrarão o papel da ação cooperativa de íons fosfato e sulfato no controle das características estruturais (tamanho e morfologia), com foco nos mecanismos que podem explicar a influência da morfologia nas características magnéticas e na eficiência de aquecimento via HM desse sistema. As análises incluem resultados obtidos através de difração de raios X (DRX) aliadas ao refinamento Rietveld, microscopia eletrônica de transmissão (MET), medidas de magnetização em função do campo magnético (M vs. H) e da temperatura (M vs. T) e medições de hipertermia magnética.

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A Figura 4.1 apresenta os padrões de DRX experimentais (círculos em preto) e calculados (curva sólida em vermelho) utilizando o método de refinamento Rietveld, para a amostra M15 antes e depois do processo de redução. Os demais padrões de DRX para as amostras antes do processo de redução, assim como os valores do tamanho médio dos cristalitos, estão apresentados no Anexo A. Já os padrões de DRX para as demais amostras depois do processo de redução estão apresentados na Figura 4.2 (a). Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. As linhas sólidas em azul indicam a diferença entre os padrões de DRX experimentais e calculados, enquanto as barras verticais apontam as posições dos picos de Bragg correspondentes à fase cristalina observada. Para melhor visualização, só foram considerados os picos mais intensos da posição de Bragg.

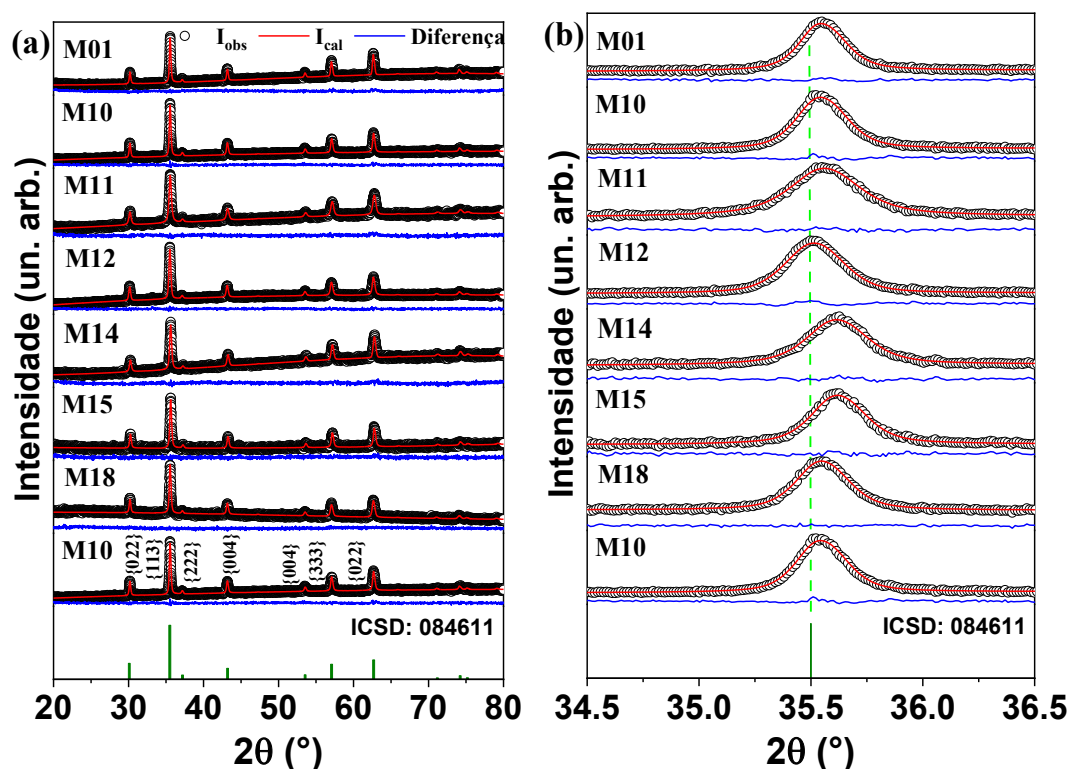
Figura 4.1: Medidas de difração de raios X realizadas na amostra M15. (a) antes (b) depois do processo de redução.



Fonte: Autoria própria.

As análises dos padrões de DRX das amostras antes do processo de redução confirmam que todas elas apresentaram fase única da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com simetria ortorrômbica e grupo espacial $R\bar{3}c$. Todas as informações cristalográficas utilizadas no refinamento Rietveld foram extraídas do banco de dados ICSD [106], *cif* n° 040142. Por outro lado, as análises dos padrões de DRX de todas as amostras após a redução confirmam a presença fase única da estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, com simetria cúbica e grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Para essas amostras as informações cristalográficas utilizadas no refinamento Rietveld foram extraídas da *cif* n° 084611. Os valores do tamanho médio dos cristalitos calculados para todas as amostras do sistema Fe_3O_4 são mostrados na Tabela 4.1. Todos os cálculos foram realizados utilizando a equação de Scherrer (Equação 3.14). A Figura 4.2 (b) mostra uma ampliação da Figura 4.2 (a) no intervalo angular de $34,5^\circ \leq 2\theta \leq 36,5^\circ$, destacando o pico de DRX mais intenso referente à família de planos cristalinos $\{113\}$. Nela observa-se que ocorre um deslocamento dos picos de difração para ângulos tanto maiores quanto menores, bem como variações no alargamento dos picos. Contudo, a posição do pico e a largura à meia altura não apresentam um comportamento sistemático em função da concentração de fosfato.

Figura 4.2: (a) Medidas de difração de raios X realizadas à temperatura ambiente para as amostras do sistema Fe_3O_4 . (b) Ampliação dos padrões de DRX mostrando o pico mais intenso referente à família de planos cristalinos $\{113\}$.



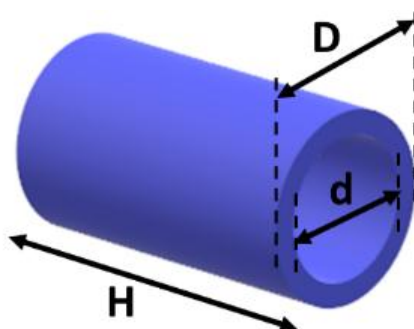
Fonte: Autoria própria.

Com base nos valores apresentados na Tabela 4.1, percebe-se que há uma pequena diferença entre o tamanho médio dos cristalitos em algumas amostras, contudo, essa variação de tamanho não apresenta dependência sistemática com a variação da razão fosfato/sulfato. Dessa forma, não foi possível estabelecer uma correlação clara entre a concentração de fosfato e os parâmetros estruturais extraídos dos difratogramas. Contudo, a diferença mínima entre as curvas experimentais e calculadas (curva sólida verde) exibida na Figura 4.1 (a), bem como os baixos valores dos parâmetros de confiança (R_{wp} e S) apresentados na Tabela 4.1 certificam a qualidade dos padrões de DRX calculados. Esses resultados confirmam a concordância entre os padrões experimentais e os teóricos, consolidando a confiabilidade e a precisão do método empregado na obtenção das amostras de magnetita.

Tabela 4.1: Tamanho médio dos cristalitos estimados pela equação de Scherrer, parâmetros de confiança, parâmetros de rede e volume extraídos do refinamento Rietveld para as amostras de Fe_3O_4 .

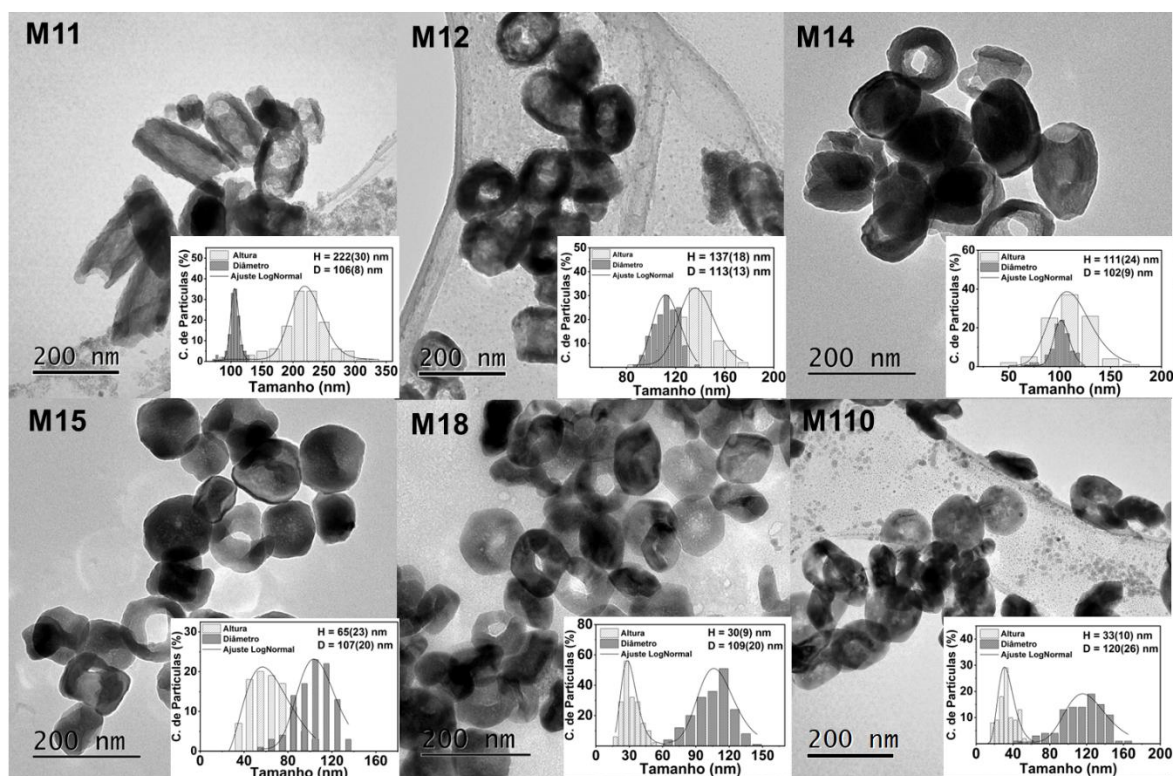
	R_p	R_{wp}	S	Parâmetros de rede (Å)	$V (\text{Å}^3)$	Tamanho
	(%)	(%)		$a = b = c$		(nm)
M01	1,81	2,29	1,00	8,3946(4)	591,56(4)	40(2)
M10	1,37	1,73	0,90	8,3857(3)	589,69(4)	35(2)
M11	1,51	1,91	0,94	8,3722 (6)	586,83(7)	22(1)
M12	1,31	1,65	0,93	8,3861(4)	589,76(5)	28(2)
M14	1,65	2,10	0,98	8,3794(6)	588,36(7)	27(2)
M15	1,85	2,34	0,91	8,3784(6)	588,14(7)	32(2)
M18	1,26	1,59	1,07	8,3939(6)	591,41(7)	30(3)
M110	1,40	1,78	0,91	8,3902(4)	590,64(5)	28(1)

Conforme descrito na Seção 3.1.1, as amostras foram sintetizadas mantendo-se constante a concentração de íons sulfato, variando apenas as quantidades de fosfato adicionadas. Com o objetivo de avaliar o efeito desses íons no controle da morfologia e do tamanho das nanoestruturas obtidas, foram adquiridas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de todas as amostras, apresentadas na Figura 4.4. A partir dessas imagens, realizou-se uma análise semiquantitativa dos parâmetros morfológicos característicos, considerando o diâmetro externo (D), o diâmetro interno (d) e a altura (H), tomando como referência o formato tubular. A ilustração mostrada na Figura 4.3 exemplifica esses parâmetros.

Figura 4.3: Representação de uma nanopartícula com morfologia de tubo, destacando os parâmetros estimados.

Fonte: Autoria própria.

Os histogramas mostrados no canto inferior direito de cada imagem nos fornecem as distribuições de tamanho obtidas a partir de diversas micrografias de MET de baixa magnificação de uma mesma amostra, coletadas em diferentes regiões. As estimativas das dimensões das partículas foram realizadas com o *software ImageJ*, e as distribuições de tamanhos ajustadas no Origin, cujas distribuições apresentaram comportamento log-normal.

Figura 4.4: Imagens de MET das amostras M11, M12, M14, M15, M18 e M110.

Fonte: Autoria própria.

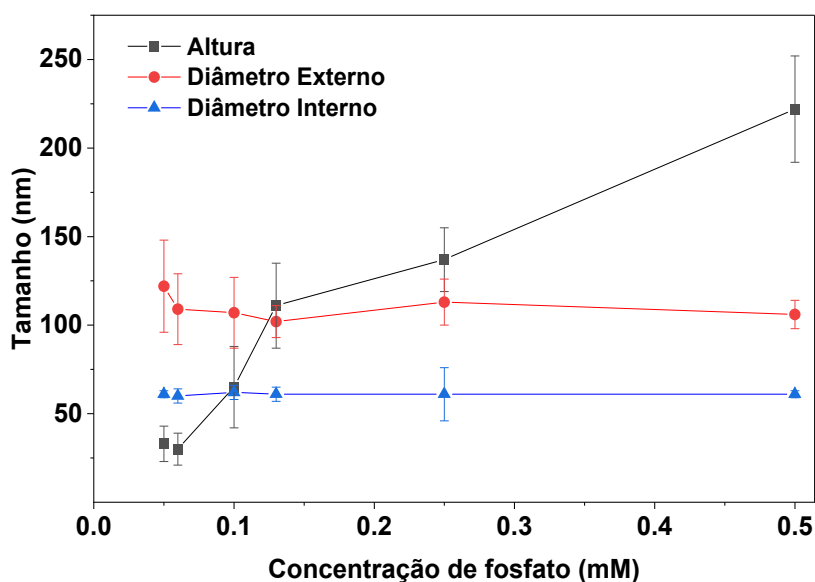
As amostras M15, M18 e M110 apresentam predominantemente partículas em formato de anéis, enquanto M11, M12, e M14 possui nanoestruturas com a forma nanotubos. As imagens revelam ainda a presença de aglomerações de partículas, bem como variações significativas na razão de aspecto entre as amostras. Apesar da natureza local das imagens, a análise indica que as nanoestruturas apresentam boa uniformidade em forma e dimensões dentro de cada amostra. Os valores médios de tamanho obtidos para todas as amostras estão listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores das dimensões das nanoestruturas estimados por meio das imagens de TEM.

	Morfologia	H (nm)	D (nm)	d (nm)
M01	Nanopoliedros	-	102(8)	-
M10	Nanobastões	213(17)	73(5)	-
M11	Nanotubos	222(30)	106(8)	61(2)
M12	Nanotubos	137(18)	113(13)	61(15)
M14	Nanotubos	111(24)	102(9)	61(4)
M15	Nanoanéis	65(23)	107(20)	62(4)
M18	Nanoanéis	30(9)	109(20)	60(4)
M110	Nanoanéis	33(10)	120(26)	61(2)

Para a visualização mais clara da dependência da morfologia com a concentração de fosfato, um gráfico desses parâmetros está apresentado na Figura 4.5.

Figura 4.5: Evolução das dimensões da partícula em função da concentração de fosfato.

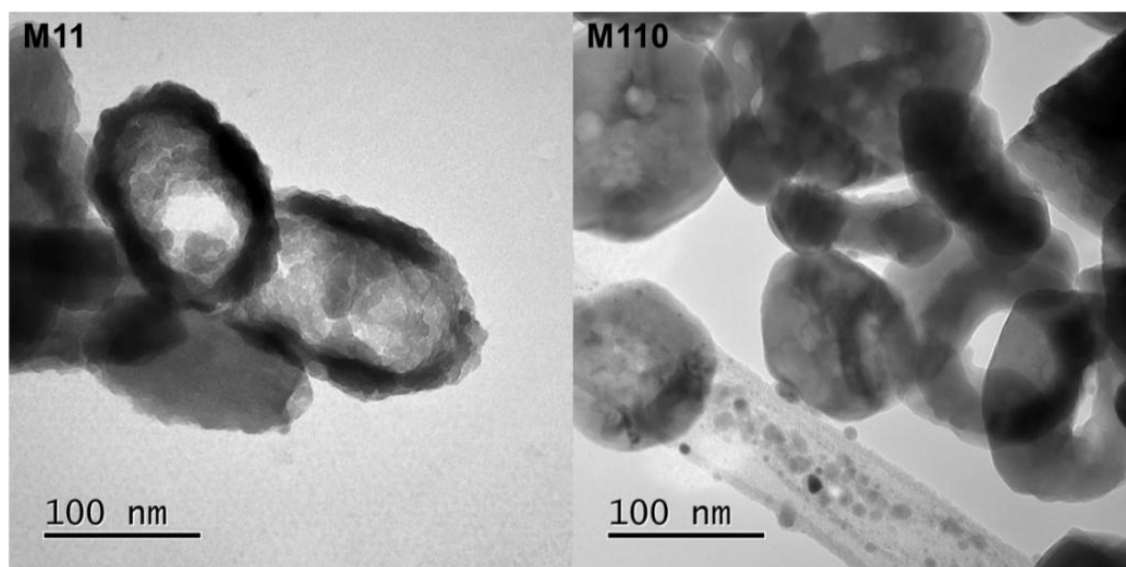


Fonte: Autoria própria.

Com base no gráfico da Figura 4.5 observa-se que a redução da concentração de íons fosfato leva a uma diminuição na altura das nanoestruturas tubulares, resultando na transição progressiva de nanotubos para nanoanéis. Além disso, observa-se que todas as amostras que apresentam partículas ocas — compreendendo nanoanéis e nanotubos — exibiram valores semelhantes de diâmetro externo e diâmetro interno. Portanto, vemos que é possível, com a variação da concentração do sal NaH_2PO_4 controlar a razão de aspecto (Altura/Diâmetro externo) das partículas.

Na Figura 4.6 são apresentadas imagens de alta magnificação das amostras M11 e M110, que permitem uma visualização mais detalhada da estrutura interna dessas nanoestruturas. Nessas imagens verifica-se que ambas são constituídas por agregados de grãos (cristalitos) menores, evidenciando um caráter policristalino das amostras.

Figura 4.6: Imagens de MET de alta magnificação das amostras M11 e M110.

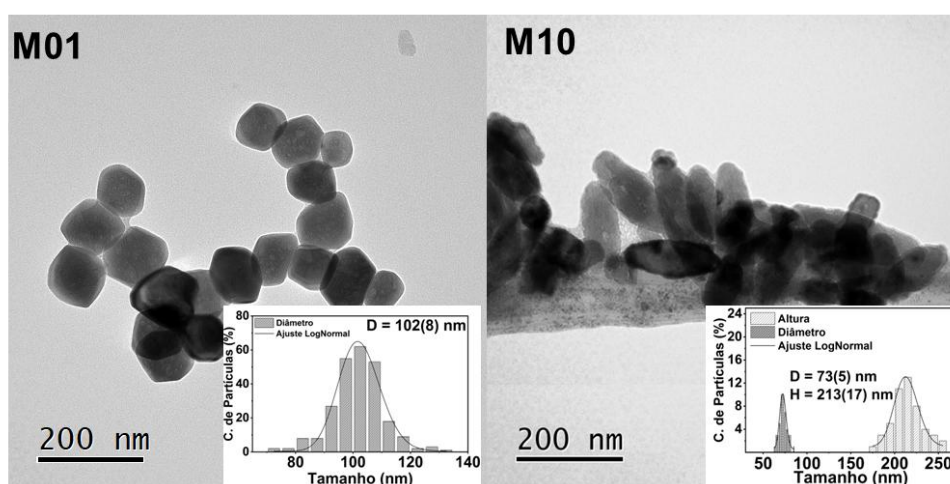


Fonte: Autoria própria.

Para elucidar os papéis dos aditivos fosfato e sulfato de sódio, foram investigadas separadamente as reações usando apenas íons sulfato ou fosfato nas amostras M01 e M10, respectivamente. As micrografias de MET dessas amostras estão apresentadas na Figura 4.7. As imagens revelam que, ao contrário dos nanotubos e nanoanéis, apenas bastões ou poliedros foram formados quando íons fosfato ou apenas íons sulfato são utilizados como aditivos, respectivamente. Dessa forma, em nosso conjunto, as amostras sintetizadas exibem uma variedade de morfologias, incluindo estruturas próximas a esferas (ou poliedros), bastões, tubos e anéis. Conforme discutido na Seção 3.1.1, de acordo com Jia *et al.* [2], a forte adsorção de

íons fosfato nas faces paralelas ao eixo c da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ favorece o crescimento de partículas em formato de cápsula, determinando sua forma e tamanho. Por outro lado, os íons sulfato atuam como ligantes coordenando-se aos íons férricos e promovendo a dissolução parcial dos precursores de hematita, o que resulta na formação de nanoestruturas ocas. Assim, a proporção fosfato/sulfato controla diretamente o tamanho, a morfologia e a arquitetura superficial das nanoestruturas obtidas. Portanto, nossos resultados corroboram com o fato de que, é a cooperação efetiva entre os íons fosfato e sulfato que induz e favorece a formação da morfologia das nanoestruturas finais.

Figura 4.7: Imagens de MET das amostras M01 e M10.



Fonte: Autoria própria.

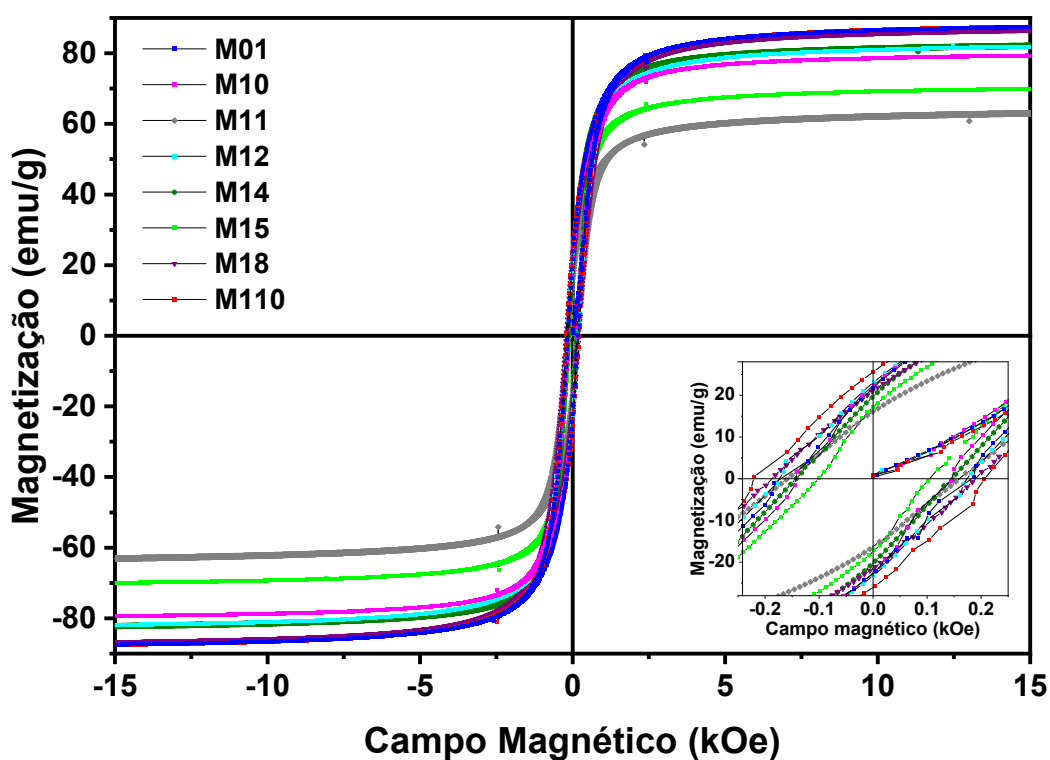
Finalmente, devemos destacar que essas medidas foram feitas principalmente nas nanopartículas de hematita, pois, além da maior comodidade em manusear a amostra, é orientação do CMNano, evitar, sempre que possível, colocar partícula magnéticas dentro do microscópio. No entanto, nos diversos trabalhos que utilizam esta síntese [2,50,54], assim como em microscopias realizadas em algumas amostras magnéticas sintetizadas nesta dissertação, confirmam que o processo de redução não modifica a morfologia da partícula. Logo, destacamos que os resultados de morfologia mostrados podem ser estendidos a todas as partículas magnéticas sintetizadas.

Nosso estudo visa a obtenção de nanopartículas com diferentes morfologias a fim de avaliar a influência desse parâmetro na resposta magnética das nanoestruturas quando submetidas a um campo magnético alternado, visando maior eficiência de aquecimento. Nesse sentido, as análises das propriedades magnéticas das amostras serão apresentadas a seguir.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Para avaliar como as diferentes formas das nanoestruturas influenciam sua resposta magnética, realizamos uma caracterização magnética tanto em função do campo magnético (M vs. H) quanto da temperatura (M vs. T). A Figura 4.8 mostra as medidas de M vs. H realizadas a temperatura ambiente para as amostras de magnetita. Todas essas medidas foram normalizadas considerando a quantidade de massa utilizada na medida.

Figura 4.8: Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em 300 K com um campo magnético de resfriamento de 15 kOe para todas as amostras do sistema.



Fonte: Autoria própria.

Com base nesses resultados mostrados, é possível notar que a amostra M110 apresenta maior magnetização de saturação, $M_S = 88 \text{ emu/g}$, o que é apenas um pouco menor que o valor apresentado pela magnetita na forma massiva, $M_S = 92 \text{ emu/g}$ [75]. Por outro lado, a amostra que exibiu o menor valor de M_S foi a M11, com $M_S = 63 \text{ emu/g}$. Uma análise dos resultados de todas as amostras do conjunto revela que não existe uma relação entre os valores de M_S e o tamanho do cristalito das nanopartículas, ver Tabela 4.3. Também não foi possível estabelecer uma relação sistemática entre os valores de M_S e a morfologia das nanoestruturas.

Portanto, essas diferenças em M_S podem ser atribuídas a diversos efeitos, dentre os quais destacam-se o tamanho e a desordem superficial dos momentos magnéticos, que influenciam nas interações magnéticas desses sistemas, que em resumo sugere que esses efeitos foram mais significativos em algumas amostras do que em outras. Além disso, não descartamos a possibilidade dessa diferença na M_S das amostras do nosso sistema ser devido a presença de resíduo de massa dos agentes utilizados na síntese para controle de forma, uma vez que estes são íons não magnéticos, uma contribuição de massa desses íons poderia ter ocasionado um erro na massa usada no cálculo da magnetização de saturação. Entretanto, como não foi utilizado precursores orgânicos no processo de síntese, esse efeito pode ser desprezível.

O destaque na região de baixo campo, localizado no canto inferior direito, fornece informações sobre a coercividade e a magnetização remanente das nanoestruturas. Nessa região, é evidente que tanto a coercividade quanto a remanência apresentam valores diferentes de zero para todas as amostras. Assim, embora as amostras estudadas sejam nanoestruturadas, elas não apresentam comportamento superparamagnético à temperatura ambiente. Esse resultado corrobora com o que foi discutido na Seção 2.3.2, uma vez que todas as amostras apresentam tamanho médio de partícula acima do tamanho superparamagnético. Essa observação sugere que as interações magnéticas desempenham um papel importante nesse sistema. Os valores obtidos para o campo coercivo e a magnetização de remanência estão apresentados na Tabela 4.3. Destaque para as amostras M110 e M11 que apresentaram a maior e a menor coercividade, respectivamente. Segundo Dias [120], a existência de partículas não cilíndricas (ou cilindros mal-formados) presentes nas amostras também contribui para a coercividade diferente de zero.

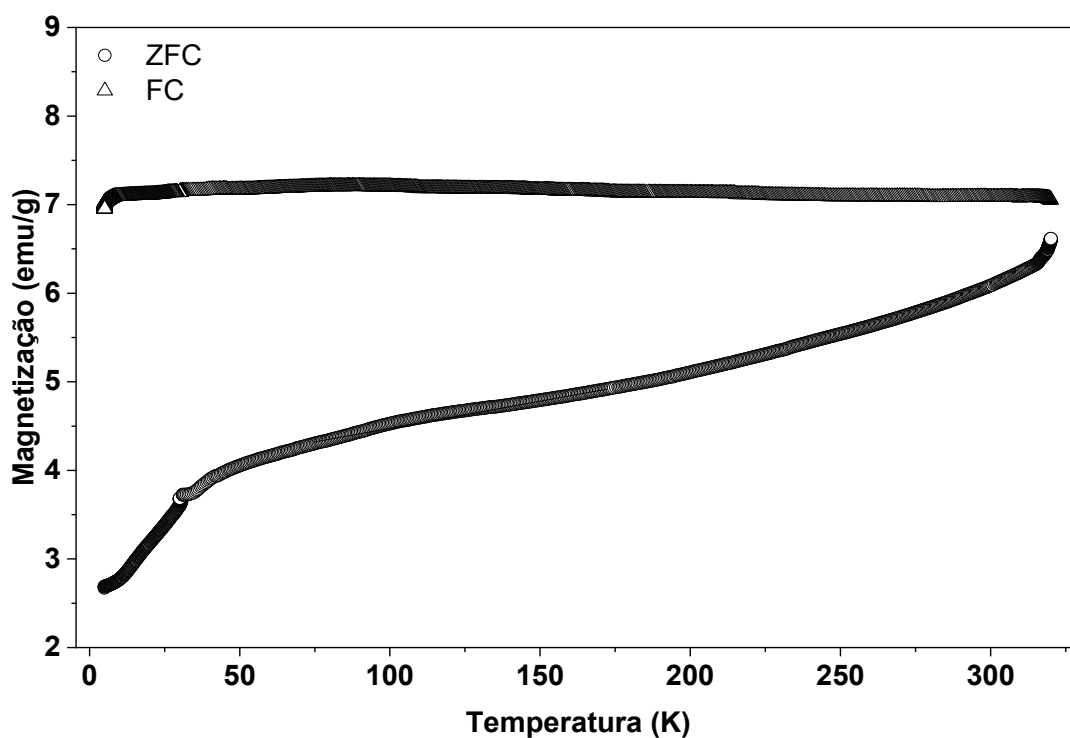
Tabela 4.3: Valores do campo coercivo (H_C), magnetização de saturação (M_S) e magnetização remanente (M_r).

Amostra	H_C (Oe)	M_S (emu/g)	M_r (emu/g)
M01	170	88	22
M10	140	79	23
M11	160	63	16
M12	170	82	23
M14	140	82	20
M15	100	70	17
M18	180	87	21
M110	220	88	26

Na Figura 4.9, apresentamos as curvas de magnetização no modo (*Zero Field Cooling and Field Cooling*) ZFC-FC medidas entre 5 e 320 K sob um campo aplicado de 100 Oe para amostra M15. Como observado, as curvas ZFC e FC apresentam alta irreversibilidade e nenhum sinal de bloqueio na faixa de temperaturas estudadas.

Para escolher a amostra M15 para essa análise consideramos o fato de ela ser a amostra do conjunto com o menor campo coercivo e a menor magnetização remanente, a fim de entender um pouco mais sobre o comportamento magnético das amostras. O fato de apresentar menores H_C e M_r sugere que dentre o conjunto de amostras estudadas ela é a que mais se aproxima de um sistema superparamagnético, entretanto, o resultado mostra que o sistema ainda está no estado bloqueado, não apresentando irreversibilidade na máxima temperatura medida, indicando que o sistema é altamente interagente e principalmente mostrando que o “tamanho magnético” das partículas é muito grande conforme pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Desta forma, acreditamos que todas as outras amostras também apresentam o mesmo comportamento magnético.

Figura 4.9: Medidas de magnetização em função da temperatura com um campo magnético aplicado de 100 Oe, para a amostra M15.



Fonte: Autoria própria.

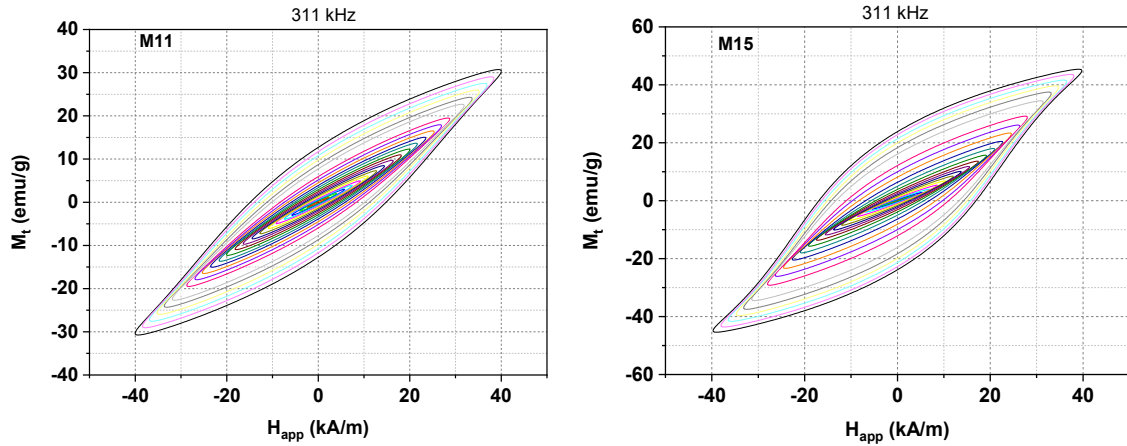
Como previamente mencionado, a ausência do estado SPM nas nanoestruturas pode estar associado ao seu tamanho, contudo, não é suficiente para explicar os resultados obtidos. As medidas de M vs. T sugerem que a ausência da T_{irr} nas amostras resulta das interações entre as partículas e, conseqüentemente, da formação de *clusters* magnéticos, uma vez que o tamanho e a configuração dos *clusters* podem influenciar tanto na temperatura de bloqueio quanto na T_{irr} . Alguns estudos sugerem que, em sistemas com intensa interação magnética, o pico da curva ZFC desloca-se para temperaturas mais elevadas, resultando em um aumento na T_B [121-123].

Conforme observado por Lima *et al.* [124], altas temperaturas de irreversibilidade em curvas ZFC/FC indicam forte interação dipolar, sugerindo que nossos sistemas estão bloqueados à temperatura ambiente. Vale notar que, embora a distribuição de tamanhos observada por MET revele partículas menores que poderiam estar desbloqueadas, tal comportamento não é evidenciado, possivelmente devido à intensidade das interações magnéticas que dominam o sistema.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DE HIPERTERMIA MAGNÉTICA

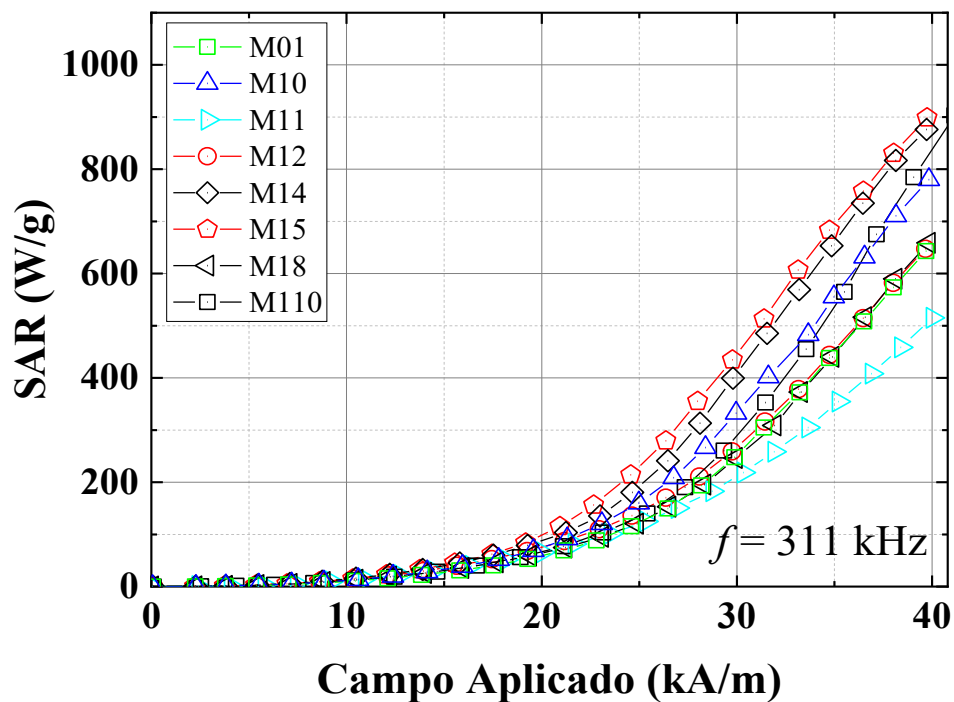
Para avaliar a eficiência das nanopartículas na conversão de energia magnética em calor foram realizadas medições de hipertermia, utilizando-se de duas abordagens para a determinação da Taxa de Absorção Específica (SAR). Primeiramente, foi utilizado o método magnetométrico, que quantifica a SAR por meio da área do ciclo de histerese dinâmica utilizando a Equação 2.30, fornecendo uma medida direta das perdas magnéticas por ciclo. Complementarmente, empregou-se o método calorimétrico, que quantifica a SAR a partir da taxa de elevação da temperatura da amostra em função do tempo utilizando a Equação 2.29, refletindo a resposta térmica macroscópica do sistema. A comparação entre os dois métodos permite validar os resultados experimentais e compreender as influências dos parâmetros do campo magnético aplicado na capacidade de aquecimento do material. No método calorimétrico não foi possível realizar as medidas em todas as amostras do conjunto devido à indisponibilidade do equipamento. Para realização dessas medidas foram utilizados 2 mg de NPMs de cada amostra, suspensas em 1 mL de água à temperatura ambiente.

No método por magnetometria AC, as nanoestruturas foram submetidas à ação de um campo magnético alternado com amplitude máxima de 40 kA/m e frequência de 311 kHz. Os laços de histerese AC descritos durante os experimentos de hipertermia para as NPMs M11 e M15, medidos conforme descrito na Seção 3.2.4, estão apresentados na Figura 4.10.

Figura 4.10: Loops de histerese das amostras M11 e M15 obtidos pelo método de magnetização dinâmica.

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser visto na Figura 4.10, com o campo máximo aplicado (40 kA/m) não conseguimos saturar o loop de histerese AC. Isso basicamente significa que se aplicássemos campos mais altos, obteríamos valores de SAR mais elevados. As curvas de SAR em função da amplitude do campo magnético obtidas a partir dos loops de histerese AC para todas as amostras do sistema estão apresentadas na Figura 4.11.

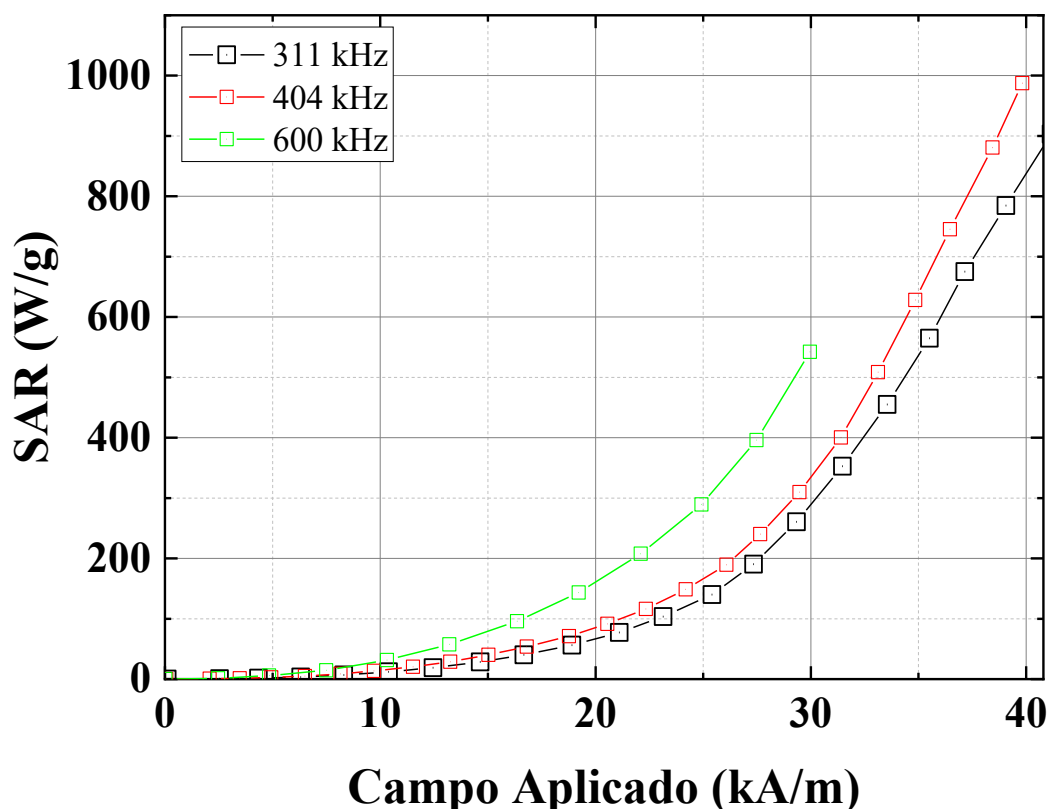
Figura 4.11: Gráficos da SAR em função do campo magnético aplicado obtidos a partir das curvas de loops de histerese pelo método de magnetização dinâmica.

Fonte: Autoria própria.

A análise dos gráficos da Figura 4.11 revela que, até cerca de 20 kA/m, os valores de SAR são muito semelhantes para todas as amostras. Entretanto, para amplitudes de campo mais elevadas, observa-se uma progressiva separação entre as curvas. Destaque para as amostras M01, M12 e M18 que apresentam comportamentos praticamente idênticos, o que pode ser atribuído à similaridade de suas propriedades magnéticas, em particular os valores de coercividade e magnetização de saturação. A amostra M11, por sua vez, evidencia a influência da magnetização de saturação sobre o SAR, uma vez que apresenta simultaneamente os menores valores de M_S e de SAR. No entanto, ao considerar todo o conjunto de amostras, não se observa uma dependência direta entre eles, indicando que a magnetização de saturação não é o fator único dominante no mecanismo de dissipação de calor nessas nanoestruturas. Esse resultado reforça a relevância de fatores como tamanho, forma, anisotropia magnética e as interações interpartículas.

A fim de observar o comportamento da SAR com a frequência do campo magnético aplicado, foram realizadas medidas magnetização dinâmica com frequências de 311, 404 e 600 kHz. Os gráficos da SAR em função do campo magnético aplicado são exibidos na Figura 4.12.

Figura 4.12: Gráficos de SAR em função do campo magnético aplicado da amostra M110 obtidos a partir das curvas de loops de histerese pelo método de magnetização dinâmica com diferentes frequências.

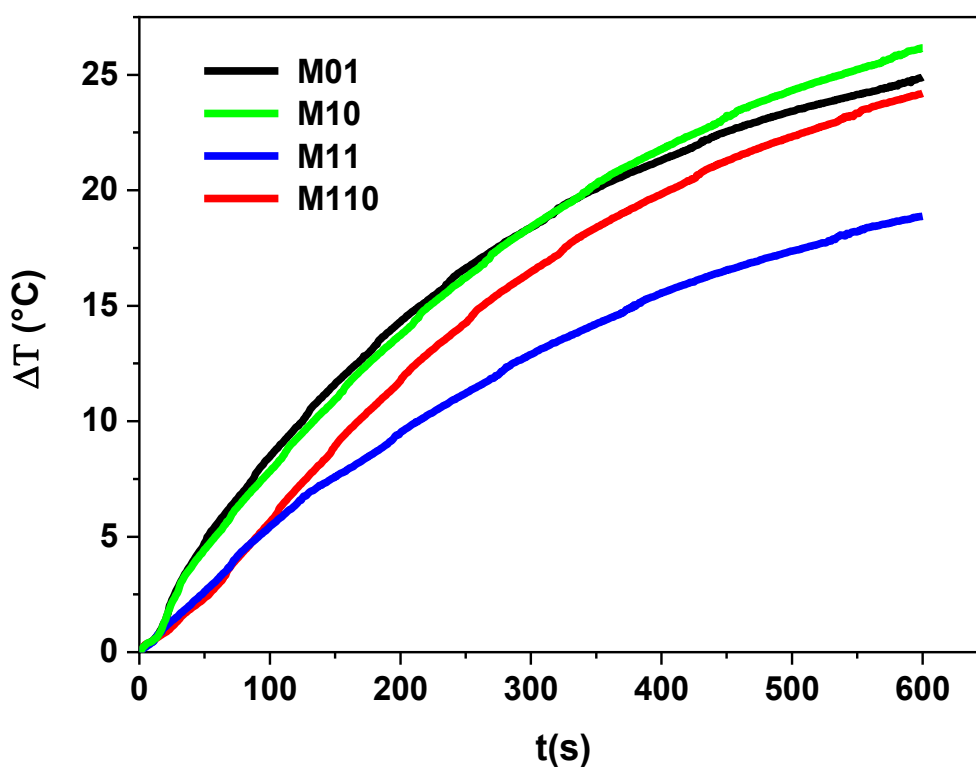


Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados da Figura 4.12 observa-se que em todas as curvas a SAR apresenta um comportamento diretamente proporcional à frequência, o que está de acordo com a literatura [98]. Assim, observa-se que é possível obter maiores eficiências de aquecimento aumentando tanto a intensidade do campo magnético quanto a frequência. Contudo, é preciso considerar o limite biologicamente permissível. Além disso, do ponto de vista prático e técnico, é mais fácil obter campos magnéticos maiores em frequências mais baixas do que grandes campos em altas frequências [32].

Conforme foi mencionado, algumas amostras deste trabalho também foram submetidas a medições calorimétricas, a fim de observar o valor máximo de temperatura alcançado para cada amostra, assim como com comparar as estimativas dos valores da SAR obtidos por meios dos dois métodos. A partir dessas medidas os valores da taxa de absorção específica foram estimados seguindo o procedimento descrito na Seção 3.2.4, utilizando a Equação 2.29 e estão apresentados na Tabela 4.4. A Figura 4.13 mostra a variação da temperatura (ΔT) em função do tempo medição (t) para as amostras M01, M10, M11 e M110 sob um campo aplicado de 32 kA/m e frequência de 311 kHz.

Figura 4.13: Gráficos de variação da temperatura (ΔT) em função do tempo (t).



Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.13, nota-se que as amostras M01, M10 e M110 exibem curvas de aquecimento muito próximas, atingindo variações de 25, 26 e 24 °C, respectivamente. Por sua vez, a amostra M11 apresenta uma variação de 19 °C. Para a aplicação em hipertermia magnética (HM), é crucial que as nanopartículas possam alcançar valores de temperatura entre 42 °C e 43 °C (uma variação de aproximadamente $\Delta T = 18$ °C, considerando a temperatura ambiente). Contudo, considerando que as nanopartículas serão introduzidas no corpo humano e, em um curto intervalo de tempo, atingirão o equilíbrio térmico em torno de 36,8 °C, observa-se a necessidade de uma variação de temperatura (ΔT) de pelo menos 7 °C. Neste contexto, todas as amostras atingem a variação de temperatura necessária para ser aplicada em tratamentos utilizando hipertermia magnética. Conforme discutido na Seção 1.1, o tempo de tratamento deve ser reduzido a fim de minimizar a exposição do paciente ao campo aplicado. Logo, analisando as curvas, observa-se que o tempo necessário para variar a temperatura em 7 °C e atingir a temperatura de tratamento foi de aproximadamente 100 s, para as amostras M01 e M10, de 150 s para a amostra M110 e 200 s para a amostra M11.

Tabela 4.4: Valores da SAR estimados pela área dos loops de histerese ($SAR_{\text{área}}$) e pela inclinação das curvas de aquecimento ($SAR_{\Delta T}$).

Amostra	$SAR_{\text{área}}$ (W/g)	$SAR_{\Delta T}$ (W/g)
M01	305	134
M10	402	146
M11	258	77
M110	353	116

*valores de $SAR_{\text{área}}$ para um campo de 32 kA/m.

Como pode ser observado na Tabela 4.4, os valores de SAR obtidos pelos métodos calorimétrico e magnetométrico para a mesma frequência diferem significativamente para todas as amostras analisadas. Essa discrepância se deve aos diversos fatores que influenciam as medidas. A precisão dos valores de SAR obtidos em medidas calorimétricas podem ser influenciados por fatores como o volume da amostra, o gradiente de campo magnético, as perdas térmicas e a metodologia de medição [88]. Além disso, Garaio *et al.* [119], relataram que os valores de SAR obtidos por métodos calorimétricos dependem do procedimento usado para obter a inclinação inicial no tempo na Equação 2.29. Portanto, as estimativas obtidas por métodos térmicos nem sempre fornecem valores precisos do SAR.

Apesar de nossos resultados não apresentar uma sistemática da dependência da SAR com as propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas, obtivemos valores significativamente elevados, especialmente a amostra M15, que apresenta os maiores valores de SAR em toda a faixa de campo aplicado. Considerando o tamanho das nanopartículas das amostras, pode-se sugerir que o mecanismo de dissipação de calor predominante das NPMs é a perda por histerese. Além disso, todas as amostras atingem a variação de temperatura necessária para aplicação em hipertermia magnética, evidenciando o potencial das NPMs para o tratamento de tumores.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas através do método hidrotérmico. O controle da forma das nanoestruturas foi realizado mediante a adição de fosfato e sulfato de sódio. Para garantir a obtenção da fase magnetita a partir das nanoestruturas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, foi empregado o processo de redução, utilizando uma mistura gasosa de N_2 (95%) e H_2 (5%). A eficiência do método na produção dessas nanoestruturas foi confirmada pelas medidas de difração de raios X, evidenciando a formação da fase cristalina do Fe_3O_4 para todas as amostras. As estimativas dos tamanhos médios dos cristalitos, obtidas pela equação de Scherrer, revelam que as amostras apresentam dimensões entre 22 e 40 nm. As imagens de MET mostraram que as nanoestruturas apresentam diferentes morfologias, como anéis, tubos, bastões e esferas, a depender da proporção fosfato/sulfato, e que a formação das nanoestruturas de tubos e anéis sugerem uma composição de agregado de partículas menores.

As medidas de M vs. H mostraram que todas as amostras apresentam coercividade e remanência não nulas a 300 K, indicando que as nanopartículas não estão no estado superparamagnético à temperatura ambiente, o que pode estar associado às suas dimensões e as interações interpartículas. Entretanto, os resultados das curvas ZFC/FC revelaram que as nanopartículas se encontram no estado bloqueado à temperatura ambiente não apresentam irreversibilidade mesmo em temperaturas superiores à 300 K. Esses resultados sugerem a formação de partículas com tamanhos superiores às do regime superparamagnético ou a de *clusters* magnéticos devido à forte interação magnética entre as partículas que compõem os cristalitos. As medidas de hipertermia magnética revelaram valores de SAR de até 1000 w/g para um campo aplicado de 40 kA/m e entre 260 e 510 W/g, para um campo de 32 kA/m, considerando a mesma frequência de 311 kHz. No entanto, não observamos para o conjunto de amostras estudadas nenhuma dependência sistemática no mecanismo de dissipação de calor com a M_s , indicando que a magnetização de saturação não é o único fator determinante. Isso reforça a relevância de outros fatores como tamanho, forma, anisotropia magnética e as interações interpartículas, que também participam efetivamente no processo de hipertermia das partículas magnéticas.

6 PERSPECTIVAS

- Sintetizar amostras com uma mesma morfologia e diferentes tamanhos a fim de avaliar melhor o efeito do tamanho das NPMs sobre a SAR.
- Avaliar o efeito das interações por meio de medidas de magnetização em amostras diluídas em uma matriz não magnética.
- Realizar novas medidas de hipertermia pelos métodos calorimétrico e magnetométrico com diferentes concentrações de NPMs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397–415, 2 out. 2008.
- [2] JIA, C.-J. *et al.* Large-Scale Synthesis of Single-Crystalline Iron Oxide Magnetic Nanorings. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 50, p. 16968–16977, 19 nov. 2008.
- [3] WŁODARCZYK, A. *et al.* Magnetite Nanoparticles in Magnetic Hyperthermia and Cancer Therapies: Challenges and Perspectives. **Nanomaterials**, v. 12, n. 11, p. 1807, 2022.
- [4] SALEH, T. A. *et al.* Achieving 256 x 256-Pixel Color Images by Perovskite-Based Photodetectors Coupled with Algorithms. **Advanced Functional Materials**, vol. 31, n. 37, 2021.
- [5] FALLEIROS, J. P. B.; BRANDL, A. L.; FONSECA, A. R. A. DA. Aplicações da nanotecnologia no diagnóstico e tratamento de câncer. **Nucleus**, v. 8, n. 1, p. 151–169, 2011.
- [6] SUBHANKAR BEDANTA; KLEEMANN, W. Supermagnetism. **Journal of physics. D, Applied physics**, v. 42, n. 1, p. 013001–013001, 5 dez. 2008.
- [7] NEMATİ, Z. *et al.* Improving the Heating Efficiency of Iron Oxide Nanoparticles by Tuning Their Shape and Size. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 4, p. 2367–2381, 17 jan. 2018.
- [8] NGUYEN, M. D. *et al.* Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications. **Applied Sciences**, v. 11, n. 23, p. 11301, 1 jan. 2021.
- [9] MARTINS, M. G. **Encapsulamento de Nanopartículas Magnéticas em Polímeros Acrílicos e Avaliação de Hipertermia para Potencial Tratamento de Câncer**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [10] NUZHINA, J. V. *et al.* Preclinical Evaluation and Clinical Translation of Magnetite-Based Nanomedicines. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 54, p. 101282, 2019.
- [11] MAHESHIKA P. A. **Fe₃O₄ Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia And Drug Delivery: Synthesis, Characterization and Cellular Studies**. Disponível em: <https://digitalcommons.wayne.edu/oa_dissertations/1570>. Acesso em: 26 nov. 2025.
- [12] DE MELLO, L. B. *et al.* Co-precipitation synthesis of (Zn-Mn)-co-doped magnetite nanoparticles and their application in magnetic hyperthermia. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 779, p. 698–705, 2019.
- [13] TOYOS-RODRÍGUEZ, C. *et al.* A Simple and Reliable Synthesis of Superparamagnetic

Magnetite Nanoparticles by Thermal Decomposition of $\text{Fe}(\text{acac})_3$. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, p. e2464010, 13 nov. 2019.

[14] FONSECA, Ana Sofia Fernandes. **Caracterização de Nanopartículas Magnéticas para Hipertermia Magnética**. 2020. 34 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Física) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2020. Disponível em: https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/47689/1/ulfc126228_tm_Ana_Sofia_Fonseca.pdf. Acesso em: 22 nov. 2025.

[15] ZHAO, S. *et al.* Fabrication of monodisperse magnetic nanorods for improving hyperthermia efficacy. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 19, n. 1, 2021.

[16] DAS, R. *et al.* Iron Oxide Nanorings and Nanotubes for Magnetic Hyperthermia: The Problem of Intraparticle Interactions. **Nanomaterials**, v. 11, n. 6, p. 1380, 2021.

[17] SALVADOR, M. *et al.* Microemulsion Synthesis of Superparamagnetic Nanoparticles for Bioapplications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 1, p. 427, 2021.

[18] GILCHRIST, R. K. *et al.* Selective Inductive Heating of Lymph Nodes. **Annals of Surgery**, v. 146, n. 4, p. 596-606, out. 1957.

[19] JOHANNSEN, M. *et al.* Clinical hyperthermia of prostate cancer using magnetic nanoparticles: Presentation of a new interstitial technique. **International Journal of Hyperthermia**, v. 21, n. 7, p. 637–647, nov. 2005.

[20] HASSAN, J. U. *et al.* Synthesis, characterization, and biocompatibility of pure and doped magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia in cancer treatment. **Applied Physics A**, v. 130, n. 9, 17 ago. 2024.

[21] KACEM, M.; ESSOUMHI, A.; DIB, M. Magnetic iron oxide-based materials and their hyperthermia application: A review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 166, p. 112510, 7 maio 2024.

[22] S.I. EL-DEK *et al.* Comparative investigations on ferrite nanocomposites for magnetic hyperthermia applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 458, p. 147–155, 17 fev. 2018.

[23] HERGT, R.; DUTZ, S. Magnetic particle hyperthermia—biophysical limitations of a visionary tumour therapy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 311, n. 1, p. 187–192, abr. 2007.

[24] DUTZ, S. *et al.* Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 2, p. 305–312, 2007.

[25] HERGT, R. *et al.* Maghemite nanoparticles with very high AC-losses for application in RF-magnetic hyperthermia. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 270, n. 3, p.

345–357, 2004.

[26] TONG, S. *et al.* Size-Dependent Heating of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 11, n. 7, p. 6808–6816, 21 jun. 2017.

[27] SUGUMARAN, P. J. *et al.* GO-Functionalized Large Magnetic Iron Oxide Nanoparticles with Enhanced Colloidal Stability and Hyperthermia Performance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 25, p. 22703–22713, 3 jun. 2019.

[28] VASSALLO, M. *et al.* Improvement of Hyperthermia Properties of Iron Oxide Nanoparticles by Surface Coating. **ACS omega**, v. 8, n. 2, p. 2143–2154, 4 jan. 2023.

[29] WALLYN; ANTON; VANDAMME. Synthesis, Principles, and Properties of Magnetite Nanoparticles for In Vivo Imaging Applications—A Review. **Pharmaceutics**, v. 11, n. 11, p. 601, 12 nov. 2019.

[30] LARUMBE, S. *et al.* Effect of a SiO₂ coating on the magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 24, n. 26, p. 266007–266007, 14 jun. 2012.

[31] JAMIR, M. *et al.* Effect of surface functionalization on the heating efficiency of magnetite nanoclusters for hyperthermia application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 854, p. 157248–157248, 17 set. 2020.

[32] CAIZER, C. Optimization Study on Specific Loss Power in Superparamagnetic Hyperthermia with Magnetite Nanoparticles for High Efficiency in Alternative Cancer Therapy. **Nanomaterials**, v. 11, n. 1, p. 40, 2020.

[33] SHATERABADI, Z.; NABIYOUNI, G.; SOLEYMANI, M. Correlation between effects of the particle size and magnetic field strength on the magnetic hyperthermia efficiency of dextran-coated magnetite nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v. 117, p. 111274, dez. 2020.

[34] GONZALES-WEIMULLER, M.; ZEISBERGER, M.; KRISHNAN, K. M. Size-dependant heating rates of iron oxide nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 13, p. 1947–1950, jul. 2009.

[35] HERGT, R. *et al.* Enhancement of AC-losses of magnetic nanoparticles for heating applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 280, n. 2-3, p. 358–368, set. 2004.

[36] SADAT, M. E. *et al.* Effect of spatial confinement on magnetic hyperthermia via dipolar interactions in Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 42, p. 52–63, 1 set. 2014.

[37] GUTIÉRREZ, Lucía *et al.* Aggregation effects on the magnetic properties of iron oxide

- colloids. **Nanotechnology**, v. 30, n. 11, p. 112001, 2019.
- [38] IQBAL, Yousaf *et al.* Magnetic heating of silica-coated manganese ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 409, p. 80–86, 2016.
- [39] SABALE, S. *et al.* Superparamagnetic MFe_2O_4 (M = Ni, Co, Zn, Mn) nanoparticles: synthesis, characterization, induction heating and cell viability studies for cancer hyperthermia applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 26, n. 3, 18 fev. 2015.
- [40] NOH, S. *et al.* Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis. **Nano Letters**, v. 12, n. 7, p. 3716–3721, 21 jun. 2012.
- [41] DE JESÚS IBARRA-SÁNCHEZ, José *et al.* Synthesis and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ nanoparticles with magnetic and optical properties for hyperthermia applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 465, p. 406–411, 2018.
- [42] REKORAJSKA, Aleksandra *et al.* Synthesis and characterization of Gd^{3+} and Tb^{3+} doped iron oxide nanoparticles for possible endoradiotherapy and hyperthermia. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 479, p. 50–58, 2019.
- [43] ZHENG, Yifan *et al.* Effect of manganese ion doping on magnetic properties and magnetic induction heating of Zn-Al ferrite nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 966, n. 171597, p. 171597, 2023.
- [44] DIB, Mustapha *et al.* Synthesis of iron-based nanoparticles assembled with layered double hydroxides: structural and magnetic properties study. **Materials Research Innovations**, v. 26, n. 2, p. 76–83, 2022.
- [45] LACHOWICZ, Dorota *et al.* Enhanced hyperthermic properties of biocompatible zinc ferrite nanoparticles with a charged polysaccharide coating. **Journal of Materials Chemistry. B, Materials for Biology and Medicine**, v. 7, n. 18, p. 2962–2973, 2019.
- [46] MAMIYA, Hiroaki *et al.* Estimation of magnetic anisotropy of individual magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia. **ACS Nano**, v. 14, n. 7, p. 8421–8432, 2020.
- [47] GUARDIA, P. *et al.* Water-Soluble Iron Oxide Nanocubes with High Values of Specific Absorption Rate for Cancer Cell Hyperthermia Treatment. **ACS Nano**, v. 6, n. 4, p. 3080–3091, 2012.
- [48] ZHAO, Shan *et al.* Fabrication of monodisperse magnetic nanorods for improving hyperthermia efficacy. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 19, n. 1, p. 63, 2021.
- [49] DAS, Raja *et al.* Tunable high aspect ratio iron oxide nanorods for enhanced hyperthermia. **The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces**, v. 120, n. 18, p. 10086–10093, 2016.
- [50] DAS, Raja *et al.* Magnetically tunable iron oxide nanotubes for multifunctional biomedical

- applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 789, p. 323–329, 2019.
- [51] CRĂCIUNESCU, Izabell *et al.* High-performance functionalized magnetic nanoparticles with tailored sizes and shapes for localized hyperthermia applications. **The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces**, v. 125, n. 20, p. 11132–11146, 2021.
- [52] LIU, Xiao Li *et al.* Magnetic vortex nanorings: a new class of hyperthermia agent for highly efficient in vivo regression of tumors. **Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 27, n. 11, p. 1939–1944, 2015.
- [53] FAN, Hai-Ming *et al.* Single-crystalline MFe(2)O(4) nanotubes/nanorings synthesized by thermal transformation process for biological applications. **ACS Nano**, v. 3, n. 9, p. 2798–2808, 2009.
- [54] DIAS, C. S. B. *et al.* Shape Tailored Magnetic Nanorings for Intracellular Hyperthermia Cancer Therapy. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 1 nov. 2017.
- [55] DAS, Raja *et al.* Magnetic vortex and hyperthermia suppression in multigrain iron oxide nanorings. **Applied Sciences (Basel, Switzerland)**, v. 10, n. 3, p. 787, 2020.
- [56] DE JESUS ANDRADE FIDELIS, R. *et al.* Magnetite: Properties and applications – A review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 614, p. 172770, 3 jan. 2025.
- [57] CHENG, Kai *et al.* Porous hollow Fe(3)O(4) nanoparticles for targeted delivery and controlled release of cisplatin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 30, p. 10637–10644, 2009.
- [58] HUANG, Xinglu *et al.* Mesoporous magnetic hollow nanoparticles-protein carriers for lysosome escaping and cytosolic delivery. **Nanotechnology**, v. 19, n. 44, p. 445101, 2008.
- [59] CHEN, Y. H.; ZHANG, J. F. Effect of crystal morphology on magnetic structure of nano-magnetites. **Solid State Communications**, v. 250, p. 92–98, 25 nov. 2016.
- [60] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. 1 rd ed. Oxford New York: Oxford University Press, 2001.
- [61] J. M. D. COEY. **Magnetism and Magnetic Materials**. 1 ed. ed. New York: Cambridge University Press, 2009.
- [62] CULLITY, B. D., GRAHAM, C. D. **Introduction To Magnetic Materials**. 2. ed. [s.l: s.n.].
- [63] SPALDIN, N. A. **Magnetic Materials Fundamentals and Applications**. 2nd Editio ed. Santa Barbara: University of California, 2010.
- [64] REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2nd. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [65] A.P. Guimarães, **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**, Editora da

Universidade de São Paulo, 2009.

- [66] EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. **Física Quântica**. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979.
- [67] BUSCHOW, K. H. J. e BOER, F. R. De. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. 2003 editi ed. New York: Springer, 2003.
- [68] S. G. de Mercena, **Magnetismo e efeitos de campo elétrico cristalino em materiais intermetálicos contendo elementos terras raras**, Tese de doutorado: UFS, (2020).
- [69] MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.
- [70] KNOBEL, M. *et al.* Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 2836–2857, 2008.
- [71] ALVES, T. M. M. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas**. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Física, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- [72] CORNELL, R. M.; UDO SCHWERTMANN; EBOOKS CORPORATION. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Weinheim: Wiley-Vch, 2003.
- [73] VERWEY, E. J. W. Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures. **Nature**, v. 144, n. 3642, 1939.
- [74] MORIN, F. J. MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF ALPHA- Fe_2O_3 AND ALPHA- Fe_2O_3 WITH ADDED TITANIUM. **Physical Review**, v. 78, n. 6, p. 819–820, 1950.
- [75] TEJA, A. S.; KOH, P.-Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, n. 1-2, p. 22–45, mar. 2009.
- [76] DUARTE, H. FERRO – UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO QUE PERMEIA HISTÓRIA, ECONOMIA E SOCIEDADE. **Química Nova**, 2019.
- [77] U SCHWERTMANN; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. Weinheim: Wiley, 2000.
- [78] DUNLOP, D. J. e ÖZDEMİR, Ö. **Rock Magnetism Fundamentals and Frontiers**. Cambridge: Cambridge University Press, 2001. p. 96.
- [79] FRITZSCH, E. *et al.* THE MORIN TRANSITION - A SENSITIVE CRITERION FOR TESTING THE QUALITY OF $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **Crystal Research and Technology**, v. 17, n. 11, p. 1443–1447, 1982.

- [80] LIMA, R. J. S. *et al.* The role of chelating agents on the structural and magnetic properties of alpha-Fe₂O₃ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 12, 2011.
- [81] BUTLER, R. F. **Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes**. Boston: Blackwell Science, 1992. p. 336.
- [82] STOHR, J. e SIEGMANN, H. C. **Magnetism From Fundamentals to Nanoscale Dynamics**. Stanford: Springer, 2006.
- [83] KOLHATKAR, A. *et al.* Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 8, p. 15977–16009, 31 jul. 2013.
- [84] LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, 12 fev. 2007.
- [85] KRISHNAN, K. M. Biomedical Nanomagnetism: A Spin Through Possibilities in Imaging, Diagnostics, and Therapy. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 46, n. 7, p. 2523–2558, jul. 2010.
- [86] WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Cancer**. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/cancer>>.
- [87] BRAY, F. *et al.* Global Cancer Statistics 2022: GLOBOCAN Estimates of Incidence and Mortality Worldwide for 36 Cancers in 185 Countries. **CA: A Cancer Journal for Clinicians**, v. 74, n. 3, p. 229–263, 4 abr. 2024.
- [88] FATIMA, H.; CHARINPANITKUL, T.; KIM, K.-S. Fundamentals to Apply Magnetic Nanoparticles for Hyperthermia Therapy. **Nanomaterials**, v. 11, n. 5, p. 1203, 1 maio 2021.
- [89] HERGT, R. *et al.* Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy. **JPCM**, v. 18, n. 38, p. S2919–S2934, 1 set. 2006.
- [90] ROTI ROTI, J. L. Cellular responses to hyperthermia (40–46°C): Cell killing and molecular events. **International Journal of Hyperthermia**, v. 24, n. 1, p. 3–15, jan. 2008.
- [91] KOK, H. P.; KOTTE, A. N. T. J.; CREZEE, J. Planning, optimisation and evaluation of hyperthermia treatments. **International Journal of Hyperthermia**, v. 33, n. 6, p. 593–607, 8 mar. 2017.
- [92] RAJAN, A.; SAHU, N. K. Review on magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia for cancer therapy. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, n. 11, 21 out. 2020.
- [93] SURIYANTO, NULL; NG, E. Y. K.; KUMAR, S. D. Physical mechanism and modeling of heat generation and transfer in magnetic fluid hyperthermia through Néelian and Brownian relaxation: a review. **Biomedical Engineering Online**, v. 16, n. 1, p. 36, 23 mar. 2017.
- [94] KAUR, P. *et al.* Hyperthermia using nanoparticles – Promises and pitfalls. **International**

- Journal of Hyperthermia**, v. 32, n. 1, p. 76–88, 2 jan. 2016.
- [95] SAPARETO, S. A.; DEWEY, W. C. Thermal dose determination in cancer therapy. **International Journal of Radiation Oncology*Biography*Physics**, v. 10, n. 6, p. 787–800, abr. 1984.
- [96] FERNANDES, Raíssa Silva. **Hipertermia por fluido magnético: Um modelo de agentes para difusão da temperatura em tecidos neoplásicos**. 2019. 62 p. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.
- [97] LEE, S.-Y. *et al.* Quo Vadis Oncological Hyperthermia (2020)? **Frontiers in Oncology**, v. 10, 4 set. 2020.
- [98] GARAIO, E. *et al.* Specific absorption rate dependence on temperature in magnetic field hyperthermia measured by dynamic hysteresis losses (ac magnetometry). **Nanotechnology**, v. 26, n. 1, p. 015704, 9 dez. 2014.
- [99] IZABELL CRĂCIUNESCU *et al.* High-Performance Functionalized Magnetic Nanoparticles with Tailored Sizes and Shapes for Localized Hyperthermia Applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 20, p. 11132–11146, 12 maio 2021.
- [100] Young, H. D.; Freedman, R.A. **Física IV – Ótica e Física Moderna: 12ª ed.** São Paulo: Editora PEARSON, 2011.
- [101] CULLITY, B.D. STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. Pearson Education Limited, 2014
- [102] PECHARSKY, V. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. New York: [s.n.].
- [103] KOLTHOFF, I. M. Theory of Coprecipitation. The Formation and Properties of Crystalline Precipitates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 860–881, 1 mar. 1932.
- [104] L. V. Azároff, **Elements of X-ray crystallography**, McGraw-Hill Companies, 1968.
- [105] HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; **Fundamentos de Física: Óptica e Física Moderna**; vol. 4.; LTC; Rio de Janeiro; 2016.
- [106] BDEC. Disponível em: <<https://bdec.dotlib.com.br>>.
- [107] CARLOS DE OLIVEIRA PAIVA SANTOS. **Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madseni**. Instituto de Química - UNESP, 2009.
- [108] RIETVELD, H. M. The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type M_3UO_6 . **Acta Crystallographica**, v. 20, n. 4, p. 508–513, 1 abr. 1966.
- [109] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. 1969.

- [110] YOUNG, R. A. The Rietveld Method. 1993.
- [111] WILES, D. B.; YOUNG, R. A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. **J. Appl. Cryst.**, v. 14, p. 149–151, abr. 1981.
- [112] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA SANTOS, C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 4, p. 1189–1189, 1 ago. 2000.
- [113] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials**. 1. ed. [s.l: s.n.].
- [114] GONÇALVES, N. S. *et al.* Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**, v. 72, n. April 2012, p. 36–38, 2012.
- [115] HELMUT KOHL, L. R. **Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation**. [S.l.]: Springer New York, 2008.
- [116] PRADHEESH, R. *et al.* Observation of spin glass state in weakly ferromagnetic Sr₂FeCoO₆ double perovskite. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 053905, mar. 2012.
- [117] SAMPAIO, L. C. *et al.* Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 406, 2000.
- [118] FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8, 2A, p. 4740–4745, 1996.
- [119] GARAIO, E. *et al.* A wide-frequency range AC magnetometer to measure the specific absorption rate in nanoparticles for magnetic hyperthermia. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 368, p. 432–437, 2014.
- [120] DIAS, C. S. B. **Estudo de vórtice magnético em nanopartículas para aplicações em hipertermia magnética**. 2014. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciências, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.
- [121] VARGAS, J. M. *et al.* Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles. **Physical Review B**, v. 72, n. 18, p. 184428, 2005.
- [122] MOSCOSO-LONDOÑO, O. *et al.* Different Approaches to Analyze the Dipolar Interaction Effects on Diluted and Concentrated Granular Superparamagnetic Systems. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 428, p. 105–118, 2017.
- [123] NUNES, W. C. *et al.* Effects of Dipolar Interactions on the Magnetic Properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles in the Blocked State. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 8, p. 08N705, 2006.
- [124] JR LIMA, E. *et al.* Heat generation in agglomerated ferrite nanoparticles in an alternating magnetic field. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, p. 45002, 2013.

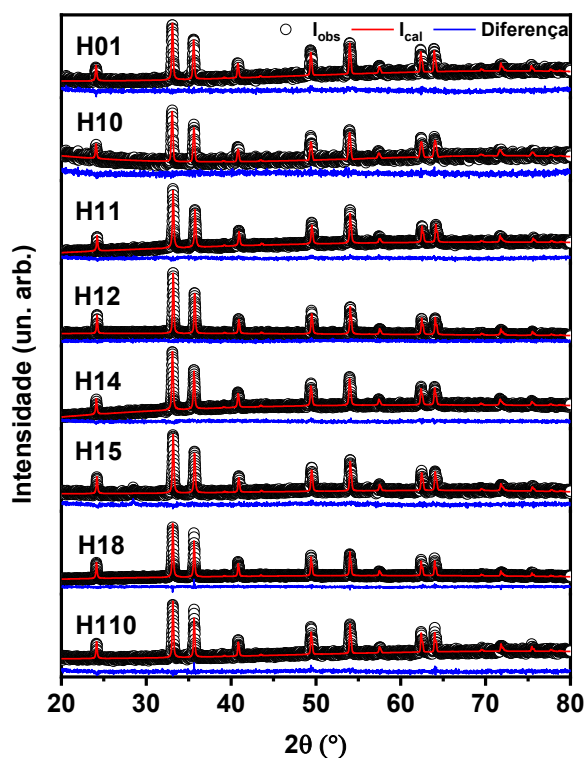
- [125] KERSHI, R. M.; ALI, F. M.; SAYED, M. A. Influence of rare earth ion substitutions on the structural, optical, transport, dielectric, and magnetic properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 7, n. 3, p. 218–228, 1 set. 2018,
- [126] ZHANG, H. *et al.* Synthesis and characterization of Gd-doped magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 423, p. 386–394, fev. 2017.

ANEXO A

A.1. PADRÕES DE DRX DAS NANOESTRUTURAS DE α -Fe₂O₃

A Figura A.1 apresenta os padrões de DRX experimentais (círculos em preto) e calculados (curva sólida em vermelho) utilizando o método de refinamento Rietveld para as amostras de α -Fe₂O₃, sintetizadas pelo método de síntese hidrotérmica, antes de serem reduzidas. Os padrões de DRX, obtidos em temperatura ambiente, confirmaram a presença da fase única da α -Fe₂O₃, com simetria ortorrômbica e grupo espacial R $\bar{3}$ c. Todas as informações cristalográficas utilizadas no refinamento Rietveld foram extraídas do banco de dados ICSD, cif n° 040142.

Figura A.1: Medidas de difração de raios X realizadas à temperatura ambiente para as amostras do sistema α -Fe₂O₃. Os círculos pretos representam as medidas experimentais (I_{obs}) e as linhas sólidas em vermelho representam o ajuste obtido do refinamento Rietveld (I_{cal}) e as linhas sólidas em azul representam a diferença entre os padrões experimentais e calculados.



Os valores do tamanho médio dos cristalitos estimados para todas as amostras do sistema são mostrados na Tabela A.1. Todas as estimativas foram realizadas utilizando a equação de Scherrer (Equação 3.14).

Tabela A.1: Tamanho médio dos cristalitos estimados pela equação de Scherrer, parâmetros de confiança, parâmetros de rede e volume extraídos do refinamento Rietveld para as amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

	R_p	R_{wp}	S	Parâmetros de rede (Å)		V (Å ³)	Tamanho
	(%)	(%)		$a = b$	c		(nm)
M01	1,83	2,29	0,95	5,0347(2)	13,7641(7)	302,14(2)	56(2)
M10	2,18	2,75	0,95	5,0298(3)	13,7907(1)	302,15(4)	39(4)
M11	1,47	1,85	0,95	5,0287(2)	13,8035(6)	302,30(1)	66(4)
M12	1,35	1,70	0,88	5,0325(1)	13,7824(5)	302,30(1)	66(2)
M14	1,36	1,71	0,93	5,0333(2)	13,7877(6)	302,50(2)	57(4)
M15	1,71	2,17	0,96	5,0328(2)	13,7785(7)	302,24(2)	54(2)
M18	1,33	1,71	1,01	5,0339(1)	13,7716(4)	302,23(1)	82(6)
M110	1,77	2,26	0,95	5,0345(2)	13,7695(6)	302,25(2)	68(4)

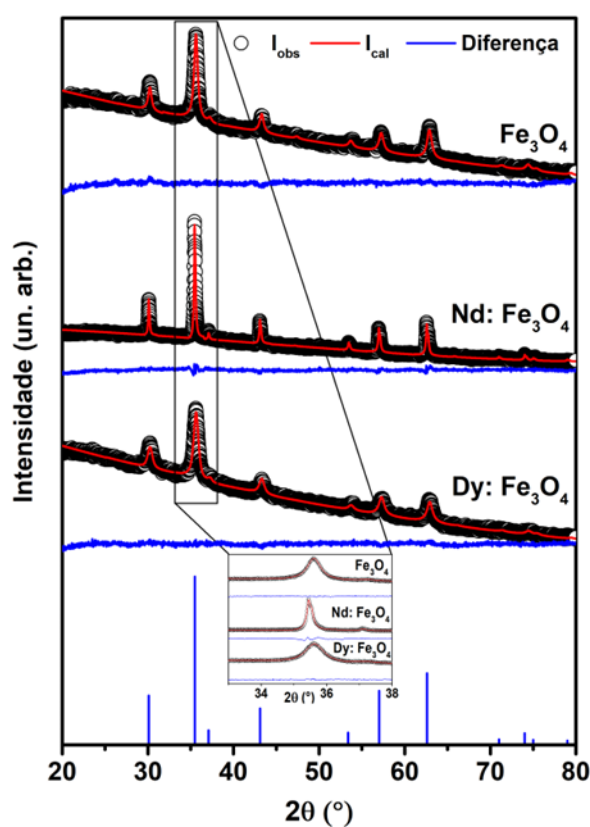
A.2. NANOESTRUTURAS DE Fe_3O_4 DOPADAS COM TERRA-RARA

A Figura A.2 apresenta os padrões de difração de raios X das amostras obtidos à temperatura ambiente. As curvas contínuas representam os padrões calculados a partir do modelo estrutural utilizado no refinamento de Rietveld para ajustar os dados experimentais. As linhas contínuas na parte inferior de cada padrão de difração de raios X representam a diferença entre os dados experimentais e os calculados. Observa-se que as posições dos picos de difração estão consistentes com o padrão (ICSD 082428). A análise dos padrões por meio do refinamento de Rietveld indica que cresceu uma estrutura cristalina do tipo espinélio cúbico, com grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Com base nesses resultados, pode-se observar que a amostra Nd: Fe_3O_4 apresenta picos de maior intensidade e menor largura à meia altura (FWHM), indicando maior crescimento das nanopartículas. Em contraste, a amostra Dy: Fe_3O_4 apresenta o menor tamanho de cristalito, sugerindo a presença de partículas menores ou uma maior densidade de defeitos estruturais. Entretanto, não são observadas mudanças significativas ao comparar os padrões de difração das amostras Fe_3O_4 e Dy: Fe_3O_4 .

A estimativa dos tamanhos médios de cristalito das amostras foi realizada utilizando a equação de Scherrer, com base nos planos cristalográficos dos picos mais intensos do padrão de difração de raios X (DRX) da magnetita (Fe_3O_4). Os tamanhos de cristalito obtidos foram de 15, 63 e 12 nm para as amostras Fe_3O_4 , Nd: Fe_3O_4 e Dy: Fe_3O_4 , respectivamente. Esses

resultados mostram que a amostra Nd: Fe₃O₄ apresenta o maior tamanho de cristalito, o que está associado à maior intensidade e à maior nitidez dos picos observados no padrão de DRX. Essas diferenças entre as amostras indicam que as condições de síntese influenciaram o crescimento cristalino durante o processo hidrotérmico.

Figura A.2: Padrões de difração de raios X das nanopartículas de Fe₃O₄ preparadas. Os refinamentos de Rietveld também são apresentados. As barras verticais correspondem aos picos de Bragg do composto Fe₃O₄ extraídos do ICSD 082428.



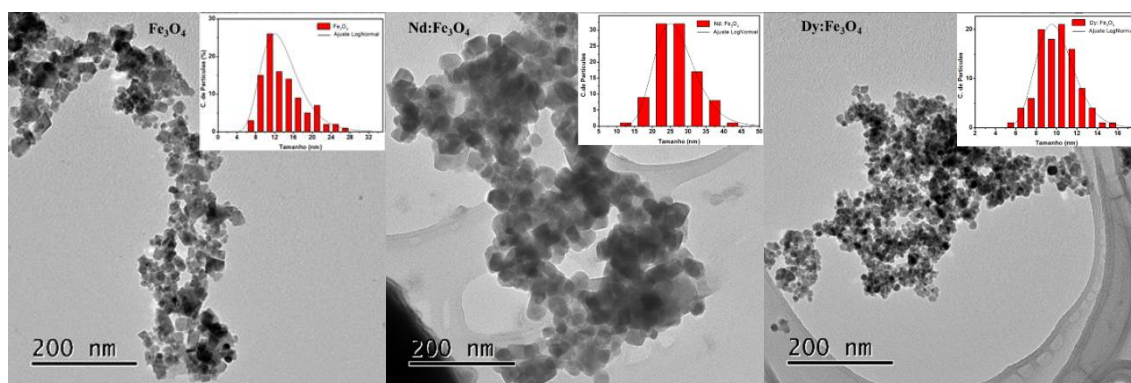
Fonte: Autoria própria.

A Figura A.3 apresenta imagens de MET das amostras Fe₃O₄, Nd: Fe₃O₄ e Dy: Fe₃O₄. A amostra Fe₃O₄ exibe uma distribuição de tamanhos ampla e assimétrica, com partículas variando de 9 a 25 nm, apresentando uma morfologia aproximadamente poliédrica, tendendo a formas quase cúbicas ou prismáticas. Observa-se um grau moderado de aglomeração, típico de nanopartículas de magnetita sintetizadas por métodos hidrotérmicos, devido à alta área superficial específica e às interações magnéticas. Além disso, a presença de bordas bem definidas nas nanopartículas indica um bom grau de cristalinidade.

As partículas da amostra Nd: Fe₃O₄ continuam a apresentar morfologia bem definida, porém com formas mais regulares e predominantemente cúbicas em comparação com a amostra Fe₃O₄. Aparentemente, a dopagem com íons Nd³⁺ promoveu um crescimento mais orientado, resultando em partículas maiores (~25 nm), com distribuição estreita e simétrica, indicando um crescimento cristalino mais uniforme. Observa-se também um grau ligeiramente menor de aglomeração em comparação com a amostra pura. A maioria das partículas apresenta tamanhos entre 15 e 40 nm, com predominância de partículas maiores e bem definidas. Essas observações estão consistentes com o tamanho de cristalito estimado por DRX (~63 nm).

As partículas da amostra Dy: Fe₃O₄ exibem formas mais arredondadas e irregulares, com tamanhos variando de 5 a 15 nm, além de uma distribuição de tamanhos mais ampla, que inclui partículas muito pequenas, sugerindo inibição do crescimento. Observam-se aglomerados densos, indicando uma maior tendência à agregação, possivelmente devido a interações magnéticas mais fortes ou a uma menor repulsão superficial. Além disso, algumas partículas apresentam padrões de franjas visíveis nas imagens de MET, o que pode indicar estruturas localmente bem cristalizadas ou regiões com orientação cristalográfica específica. Esse resultado está de acordo com o tamanho médio reduzido de cristalito observado para Dy: Fe₃O₄ por DRX (12 nm). A dopagem com Dy³⁺ (0,912 Å), que possui raio iônico maior do que o Fe³⁺ (0,645 Å), parece ter inibido o crescimento dos cristalitos, possivelmente devido à deformação da rede cristalina, que dificulta o desenvolvimento ordenado do cristal, resultando em partículas menores e com morfologia mais irregular [125]. Por fim, observou-se também que o tamanho médio das partículas obtido a partir das imagens de MET é ligeiramente menor do que aquele estimado por DRX.

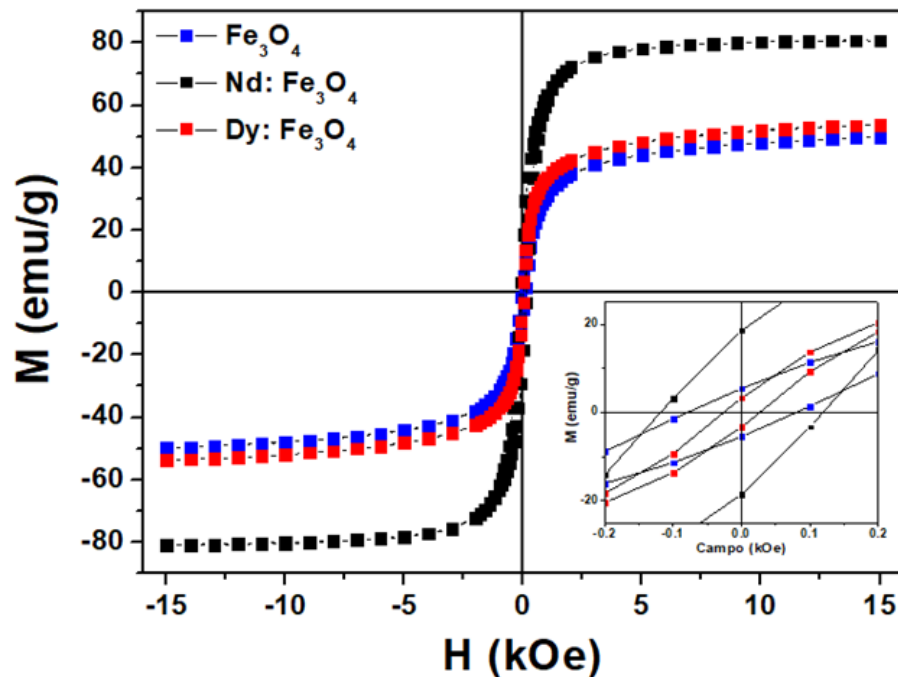
Figura A.3: Imagens de MET das amostras: (a) Fe₃O₄, (b) Nd:Fe₃O₄ e (c) Dy:Fe₃O₄.



Fonte: Autoria própria.

A Figura A.4 apresenta as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, obtidas à temperatura ambiente. Esses resultados mostram que todas as amostras tendem à saturação magnética, sendo que a amostra Nd: Fe₃O₄ apresenta a maior magnetização, indicando um comportamento distinto das demais, o que pode ser associado ao tamanho das partículas, conforme evidenciado pelas análises de DRX e MET. O inserto da figura destaca a curva M vs. H na região de baixo campo, onde é evidente que as amostras exibem coercividade e magnetização remanente maiores que zero. Entretanto, observa-se também que a amostra Dy: Fe₃O₄ apresenta a menor coercividade e magnetização remanente em comparação com as outras amostras, indicando um comportamento superparamagnético.

Figura A.4: Curvas de magnetização (M) em função do campo magnético (H) para nanopartículas de magnetita. Os insertos mostram ampliações das regiões próximas à coercividade correspondente de cada material.



Fonte: Autoria própria.

Sabe-se que o tamanho das partículas de magnetita afeta suas propriedades magnéticas. Em teoria, a coercividade, H_C , de nanopartículas de magnetita não dopadas é nula quando o tamanho está abaixo do limiar superparamagnético ($d < d_s$) e aumenta lentamente a partir de zero em função do tamanho da partícula d ($H_C \propto (1 - (d_s/d)^{1.5})$) na região de domínio único ($d_s < d < d_o$) [126]. Claramente, a dopagem com Dy e a redução simultânea do tamanho contribuíram conjuntamente para a diminuição de H_C , enquanto o efeito da dopagem com Dy sobre a magnetização de saturação, M_S , é dominante em comparação com o efeito do tamanho.

O aumento de M_s pode ser atribuído à preferência de sítio dos íons Dy, provavelmente sítios octaédricos na magnetita; a variações na composição associadas às interações Fe–Dy, que diferem das interações Fe–Fe; bem como a mudanças no efeito de superfície resultantes de *spins* de superfície desemparelhados nas nanopartículas magnéticas, o que requer estudos adicionais [126]. Em contraste, a amostra Nd: Fe₃O₄ apresentou magnetização remanente e campo coercivo diferentes de zero, característicos de materiais ferrimagnéticos.

A Figura A.5 (b) mostra a variação da temperatura em função do tempo sob a aplicação de um campo magnético alternado (332,20 kHz, 31,8 kA/m). Esses resultados mostram que a amostra Nd: Fe₃O₄ apresentou o melhor desempenho de aquecimento, seguida pelas amostras Fe₃O₄ (Fe₃O₄ puro) e Dy: Fe₃O₄. O maior aumento de temperatura (19 °C) observado para a amostra Nd: Fe₃O₄ está relacionado ao seu maior tamanho de cristalito, maior magnetização e menor grau de aglomeração, fatores que favorecem uma dissipação de calor mais eficiente. Destaca-se que o tempo necessário para um aumento de 10 °C na amostra foi de apenas ~165 s para essa amostra.

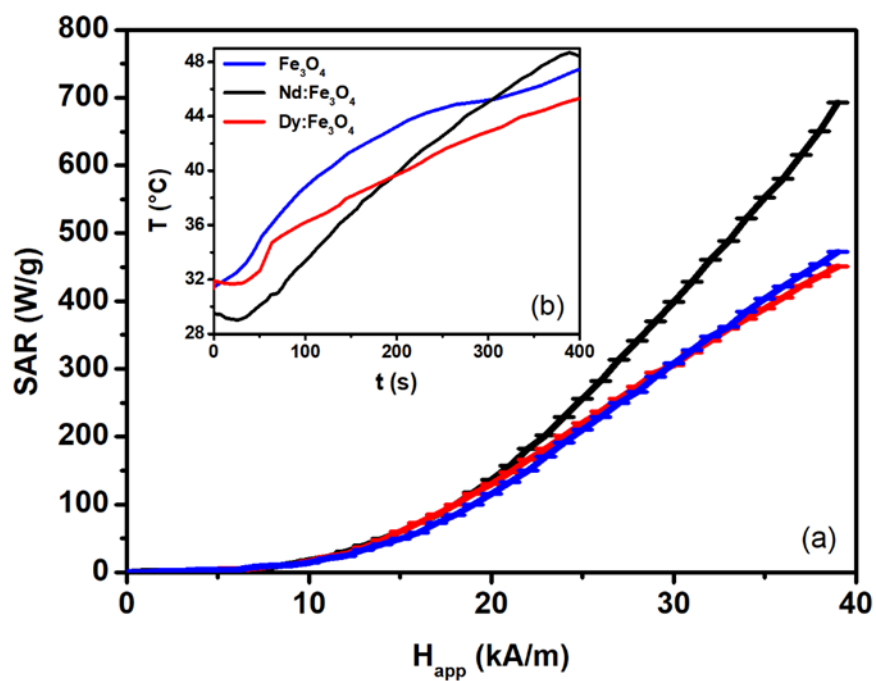
A variação da SAR em função da intensidade do campo magnético para as amostras é apresentada na Figura A.5 (a). A partir desses resultados experimentais, observa-se que as curvas de SAR em função do campo magnético aplicado apresentam um aumento exponencial da SAR com o aumento de H_{app} , comportamento típico de nanopartículas superparamagnéticas. A amostra dopada com Nd³⁺ exibiu os maiores valores de SAR em toda a faixa de campo, atingindo aproximadamente 700 W/g a 40 kA/m, com frequência de 311 kHz. Isso está de acordo com suas características estruturais e morfológicas favoráveis, tais como maior tamanho de cristalito, maior magnetização de saturação e morfologia regular.

A amostra de Fe₃O₄ puro apresentou desempenho intermediário, compatível com seu bom grau de cristalinidade e magnetização. Em contraste, a amostra Dy: Fe₃O₄ apresentou os menores valores de SAR, o que pode estar relacionado à presença de partículas menores, maior quantidade de defeitos estruturais e maior grau de aglomeração. A dopagem com Dy³⁺ parece ter inibido o crescimento dos cristalitos e induzido deformação da rede cristalina, comprometendo, assim, a eficiência térmica. Dessa forma, os dados de SAR corroboram que a dopagem com Nd³⁺ é eficaz para melhorar a eficiência magnética e térmica das nanopartículas de magnetita, enquanto a dopagem com Dy³⁺ apresenta efeito oposto.

Uma vez que o campo magnético aplicado é menor que o campo coercivo, o valor de SAR não atinge seu nível máximo [127]. À medida que a intensidade do campo magnético é aumentada, os limites biológicos devem ser considerados ($H_{m\acute{a}x} \cdot f \leq 5 \times 10^9$ A/m·s). Portanto, avalia-se que aplicações de hipertermia em frequências mais baixas e maiores intensidades de

campo magnético produzem resultados mais eficazes para essas nanopartículas de magnetita [23].

Figura A.5: (a) Estimativa da SAR para as amostras Fe_3O_4 , $\text{Nd}:\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Dy}:\text{Fe}_3\text{O}_4$; (b) Temperatura em função do tempo.



Fonte: Autoria própria.