

ELOIZA DA SILVA NUNES

**Preparação e caracterização de nanocompósitos de Fe@SiO₂,
Fe@Fe₃O₄ e Fe₃O₄@PNIPAM**

**Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em
Química**

Orientador. Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior

Araraquara

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

N972p Nunes, Eloiza da Silva
Preparação e caracterização de nanocompósitos de
Fe@SiO₂, Fe@Fe₃O₄ e Fe₃O₄@PNIPAM / Eloiza da Silva
Nunes. – Araraquara : [s.n], 2015
152 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Miguel Jafelicci Júnior

1. Nanoestruturas. 2. Magnetita. 3. Sílica. 4. Nanogéis.
5. Nanopartículas. I. Título.

ELOIZA DA SILVA NUNES

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Araraquara, 05 de fevereiro de 2015.


BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. MIGUEL JAFELICCI JUNIOR (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



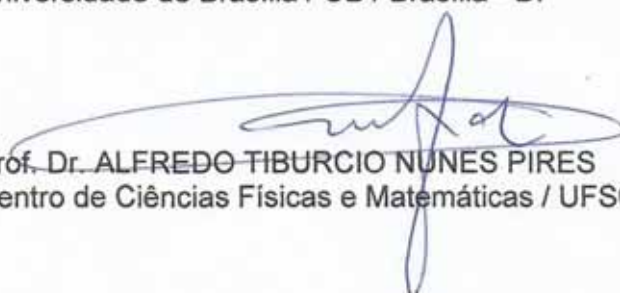
Prof. Dr. PETER HAMMER
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. MARCIO JOSÉ TIERA
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas / UNESP / São José do Rio Preto - SP



Prof. Dr. LEONARDO GIORDANO PATERNO
Universidade de Brasília / UB / Brasília - DF



Prof. Dr. ALFREDO TIBURCIO NUNES PIRES
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas / UFSC / Florianópolis - SC

Dados pessoais

Nome Eloiza da Silva Nunes

Endereço profissional Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde
Rod. Sul Goiana Km 01
Zona Rural - Rio Verde
75901970, GO - Brasil
Telefone: 64 36205631

Endereço eletrônico

E-mail para contato : eloiza_nunes@hotmail.com
e-mail alternativo : eloizasnunes@gmail.com

Formação acadêmica/titulação

- 2010** Doutorado em Química.
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Preparação e caracterização de nanoestruturas caroço@casca de Fe@SiO₂ e Fe@Fe₃O₄ e obtenção de nanocompósitos poliméricos à base de poli(N-isopropilacrilamida)
Orientador: Miguel Jafelicci Júnior
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2008 - 2010** Mestrado em Química.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil
Título: Citrato de ródio(II): síntese, caracterização, adsorção em nanopartículas de maghemita e preparação de fluidos magnéticos, Ano de obtenção: 2010
Orientador: Aparecido Ribeiro de Souza
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2004 - 2007** Graduação em Química.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil
Título: Preparação de Fluidos Magnéticos Biocompatíveis
Orientador: Emília Celma de Oliveira Lima
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Formação complementar

- 2012 - 2012** Curso de curta duração em IV Curso teórico-prático de MET.
Laboratório Nacional de Nanotecnologia, LNNANO, Brasil
- 2012 - 2012** Curso de curta duração em Introdução à técnica de GPC.
Flowscience, FLOWSCIENCE, Brasil
- 2010 - 2010** Curso de curta duração em Escola de Nanomagnetismo.
Centro Brasil Argentina de Nanotecnologia, CBAN, Brasil
- 2010 - 2010** Curso de curta duração em II Escuela de materiales nanoestructurados.
Centro Brasil Argentina de Nanotecnologia, CBAN, Brasil
- 2009 - 2009** Curso de curta duração em Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos.
Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, ABRATEC, Alfenas, Brasil
- 2009 - 2009** Curso de curta duração em Escola de revestimentos nanoestructurados.
Centro Brasil Argentina de Nanotecnologia, CBAN, Brasil
- 2005 - 2005** Curso de curta duração em Química e Toxicologia de Pesticidas.
Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Cuiabá, Brasil

- 2005 - 2005** Curso de curta duração em Dissipação de Agrotóxicos no Meio Ambiente. Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Cuiabá, Brasil
- 2004 - 2004** Curso de curta duração em Fundamentos e Algumas Aplicações de Análise Térmica. Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil
- 2004 - 2004** Curso de curta duração em Jogos didáticos no ensino de química. Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil

Atuação profissional

1. Instituto Federal Goiano - IF Goiano - Campus Rio Verde

Vínculo institucional

2014 - Atual Vínculo: Servidor público, Enquadramento funcional: Professor, Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva

Atividades

08/2014 - Atual Ensino: Graduação, Química
Disciplinas ministradas:
Química Ambiental

08/2014 - Atual Ensino: Graduação, Engenharia de Alimentos
Disciplinas ministradas:
Química Geral e Analítica

08/2014 - Atual Ensino: Graduação, Agronomia
Disciplinas ministradas:
Tecnologia de produção de açúcar e álcool

Produção bibliográfica

Artigos completos aceitos para publicação em periódicos

1. BARUD, H. S.; TERJAK, A.; GUTIERRES, J.; VIALI, W. R.; NUNES, E. S.; RIBEIRO, S. J. L.; JAFELICCI JR, M.; NALIN, M.; MARQUES, R. F. C. Biocellulose-based flexible magnetic paper. *Journal of Applied Physics.*, maio 2015. (Aceito).

Artigos completos publicados em periódicos

1. NUNES, E. S.; VIALI, W. R.; SILVA, S. W.; COAQUIRA, J. A. H.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P. C.; JAFELICCI JR., M. Characterization of tetraethylene glycol passivated iron nanoparticles. *Applied Surface Science*, v. 315, p. 337-345, 2014.

2. NUNES, E. S.; LIMA, E. C. D.; SOLER, M. A. G.; SILVA, F. R. L.; AZEVEDO, R. B.; MORAIS, P. C. Evidence of iron (III) reduction in γ -Fe₂O₃ nanoparticles due to meso-2,3-dimercaptosuccinic acid functionalization. *Materials Research Express*, v. 1, p. 016107/1-016107/9, 2014.

3. VIALI, W. R.; NUNES, E. S.; SANTOS, C. C.; SILVA, S. W.; ARAGÓN, F. H.; COAQUIRA, J. A. H.; MORAIS, P. C.; JAFELICCI JR, M. PEGylation of SPIONs by polycondensation reactions: a new strategy to improve colloidal stability in biological media. *Journal of Nanoparticle Research.*, v.15, p.1824/1-1824/14, 2013.

4. NUNES, E. S.; CARNEIRO, M. L. B.; OLIVEIRA, R. G. S.; BÃO, S. N.; SOUZA, A. R. Colloidal stability, surface characterisation and intracellular accumulation of rhodium(II) citrate coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles in breast tumour: a promising platform for cancer therapy. *Journal of Nanoparticle Research.*, v.15, p.1683/1 - 1683/15, 2013.

5. CARNEIRO, M. L. B.; NUNES, E. S.; PEIXOTO, R. C. A.; OLIVEIRA, R. G. S.; LOURENÇO, L. H. M.; SILVA, I. C. R.; SIMIONI, A. R.; TEDESCO, A. C.; SOUZA, A. R.; LACAVA, Z. G. M.; BÃO, S. N. Free rhodium(II) citrate and rhodium(II) citrate magnetic carriers as potential strategies for breast cancer

therapy. **Journal of Nanobiotechnology**. , v.9, p.11, 2011.

6. SOLER, M. A. G.; LIMA, E. C. D.; NUNES, E. S.; SILVA, F. L. R.; OLIVEIRA, A. C.; AZEVEDO, R. B.; MORAIS, P. C. Spectroscopic Study of Maghemite Nanoparticles Surface-Grafted with DMSA. **The Journal of Physical Chemistry. A**, v.115, p.1003-1008, 2011.

7. VALOIS, C. R. A.; BRAZ, J. M.; NUNES, E. S.; VINOLO, M. A. R.; LIMA, E. C. D.; CURI, R.; KUEBLER, W. M.; AZEVEDO, R. B. The effect of DMSA-functionalized magnetic nanoparticles on transendothelial migration of monocytes in the murine lung via a $\alpha_5\beta_1$ integrin-dependent pathway. **Biomaterials**. , v.31, p.366-374, 2010.

8. VALOIS, C. R.A, NUNES, E. S., JAEGER, R. G., LIMA, E. D. C., MORAIS, P. C., AZEVEDO, R. B. Expression Patterns of Cell Adhesion Molecules in Mice's Lung After Administration of Meso-2,3-Dimercaptosuccinic Acid-Coated Maghemite Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. , v.9, p.2846-2855, 2009.

9. FRANCO, A., ALVES, T. E., LIMA, E.C., NUNES, E. S., ZAPF, V. Enhanced magnetization of nanoparticles of $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) synthesized by combustion reaction. **Applied Physics. A, Materials Science & Processing**., p.1, 2008.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. SALGADO, M. S., BARUD, H., TERCJAK, A., GUTIERREZ, J., VIALI, W. R., NUNES, E. S., RIBEIRO, S. J. L., JAFELICCI JR., M., NALIN, M., MARQUES, R. F. C. Biocellulose-based Flexible Magnetic Paper In: 59th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2014, Honolulu. 59th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials., 2014.

2. PIAZZA, R. D., NUNES, E. S., MARQUES, R. F. C., JAFELICCI JR., M. Magnetic hydrogels γ - Fe_2O_3 @dextran for drug delivery In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa - PB. XIII Encontro da SBPMat., 2014.

3. SANTOS, C. C., ASSIS, D. R., VIALI, W. R., NUNES, E. S., MOREIRA, T. A., NASCIMENTO, F. J., RIBATSKI, G., JAFELICCI JR., M. One-pot synthesis copper sulfide based nanofluids for heat transfer applications In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa - PB. XIII Encontro da SBPMat. , 2014.

4. ASSIS, D. R.; NUNES, E. S.; JAFELICCI JR., M. Photopolymerization of maleic acid in a superparamagnetic iron oxide nanoparticles (spions) surfaces In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa - PB. XIII Encontro da SBPMat., 2014.

5. PIAZZA, R. D.; NUNES, E. S.; JAFELICCI JR, M. Polimerização de hidrogéis magnéticos γ - Fe_2O_3 @Dextrana via miniemulsão inversa In: 37a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal-RN. 37a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2014.

6. Nunes, E. S.; CHACON, J. R. V.; JAFELICCI JR., M. The role of peg grafting on the thermoresponsive behavior of poly(n-isopropylacrylamide)-based magnetic nanogels In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa - PB. XIII Encontro da SBPMat. , 2014.

7. JAFELICCI JR, M.; NUNES, E. S. Flower-like nanostructures of Fe^0/Fe_3O_4 In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão. XII Encontro da SBPMat., 2013.

8. PIAZZA, R. D.; JAFELICCI JR, M.; NUNES, E. S. Iron oxide nanoparticles functionalized with PAA-co-Dextran using inverse miniemulsion In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão. XII Encontro da SBPMat., 2013.

9. NUNES, E. S.; SOUZA, A. R. Caracterização de SPION funcionalizadas com citrato de ródio (II) In: 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2010.

10. NUNES, E. S.; SOUZA, A. R.; CARNEIRO, M. L. B.; PEIXOTO, R. C. A.; LACAVA, Z. G. M.; BAO,

S. N.; MORAIS, P. C. Colloid preparation of maghemite nanoparticles functionalized with dirhodium(II) citrate In: 8th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, 2010, Rostock. Anais 8th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers., 2010.

11. CARNEIRO, M. L. B.; NUNES, E. S.; OLIVEIRA, R. G. S.; PEIXOTO, R. C. A.; LOURENCO, L. H. M.; SILVA, I. C. R.; SIMIONI, A. R.; TEDESCO, A. C.; SOUZA, A. R.; LACAVA, Z. G. M.; BAO, S. N. Cytotoxicity effect of dirhodium(II) citrate-loaded magnetic nanoparticles and magnetoliposomes in breast cancer and normal breast cells In: 8th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, 2010, Rostock. Anais 8th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers., 2010.

12. OSHTRAKH, M. I.; RODRIGUEZ, A. F. R.; USHAKOV, M. V.; SANTOS, J. G.; SEMIONKIN, V. A.; SILVEIRA, L. B.; MARMOLEJO, E. M.; NUNES, E. S.; LIMA, E. C. D.; SOUZA-PARISE, M.; MORAIS, P. C. Effect of surface coating on magnetic hyperfine fields in nanosized iron oxides for magnetic fluid preparation: study using Mössbauer spectroscopy In: Fourth Seeheim Conference on Magnetism, 2010, Frankfurt. Fourth Seeheim Conference on Magnetism. , 2010.

13. SOUZA, L. B.; LIMA, E. C. O.; DAMASCENO, F. C.; NUNES, E. S.; BARROS, O. S. R. Funcionalização de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com DMSA: variação no teor de SH disponível em função da relação molar [DMSA]/[Fe] In: 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2010.

14. VIALI, W. R.; COUTO, G. G.; JAFELICCI JR.; M.; NUNES, E. S. Síntese de nanopartículas caroço@casca de Co@Pd por decomposição térmica In: 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2010.

15. NUNES, E. S.; LIMA, E. C. O. Estudo da funcionalização de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com DMSA In: 31a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da 31a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2008.

16. NUNES, E. S.; LIMA, E. D. C.; BAKUZIS, A. F., SANTOS JR, J. L. Dynamic magnetic birefringence of citrate-coated maghemite-based colloid In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço MG. XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. , 2007.

17. NUNES, E. S.; LIMA, E. C. O.; FERNANDES, E. S.; MARTINS, A. O.; RANGEL, M. C. Materials Based on Iron Oxide as Cu(II) Adsorbent In: VI Encontro SBPMat, 2007, Natal. Anais do VI Encontro SBPMat., 2007.

18. NUNES, E. S.; LIMA, E. C. O. Reaction on the interface $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles/aqueous Dimercaptosuccinic Acid In: VI Encontro SBPMat, 2007, Natal. Anais do VI Encontro SBPMat., 2007.

Patentes e registros

1. BAO, S. N., LACAVA, Z. G. M., MORAIS, P. C., CARNEIRO, M. L. B., TEDESCO, A. C, SIMIONI, A. R., SOUZA, A. R., NUNES, E. S. Composições Antitumorais a Base de Ródio (II) e Fluidos Magnéticos, Composto Antitumoral, seu Processo de Obtenção e suas Aplicações na Preparação de Medicamentos para o Tratamento de Neoplasias, 2011. Categoria: Outra. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: PI11007338. Data de depósito: 11/01/2011.

Dedico este ao meu noivo Wesley

Agradecimentos

A meu orientador Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior pela sua orientação e acolhida em seu grupo de pesquisa e pela confiança no meu trabalho e valiosa amizade.

Ao meu noivo Wesley por toda a dedicação, carinho, incentivo, compreensão e por toda a ajuda durante esses anos.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides Rodolfo, Rafael, Douglas, Caio, Jaime e Taciane, pelas valiosas discussões, trocas de ideias, ajudas e sugestões, convívio e principalmente pela grande amizade.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica LME/LNNano/CNPEM pela formação em microscopia eletrônica e pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura realizadas.

Aos professores Paulo César Morais, Sebastião William da Silva, José Antônio H. Coaquira, Vijayendra K. Garg e Aderbal Carlos de Oliveira do Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física da Universidade de Brasília pela colaboração e realização de medidas de Mössbauer e de magnetização.

Ao Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons pela realização de medidas de XPS e ao Prof. Peter Hammer pelo auxílio no tratamento dos resultados obtidos.

Aos professores do IQ-UNESP pelo grande aprendizado e amizade.

Aos técnicos do IQ-UNESP pelo seu excelente trabalho e amizade.

Ao Instituto de Química da UNESP-Araraquara por toda infraestrutura que possibilitou o desenvolvimento desse trabalho.

Às agências de fomento CNPq e FAPESP pela bolsa e suporte financeiro indispensável à realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a obtenção de nanopartículas de ferro metálico em diferentes meios não aquosos (glicóis) e em água através da rota de redução com boroidreto e a obtenção de estruturas caroço@casca Fe@SiO_2 e $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$. Também são apresentados resultados da caracterização de nanocompósitos magnéticos à base poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) e de nanogéis poliméricos (controles) através do método de polimerização radicalar por precipitação. A composição dos nanocompósitos poliméricos foi variada quanto ao tipo de comonômero (ácido acrílico e poli(etileno glicol) metiléter metacrilato (PEGMA)), reticulador (metileno bis-acrilamida (MBA) e poli(etileno glicol) diacrilato (PEGDA)) e nanopartícula magnética precursora. As nanopartículas metálicas e nanoestruturas Fe@SiO_2 e $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ foram caracterizadas por DRX, espectroscopia Mössbauer, XPS, SEM e TEM. Os resultados obtidos demonstraram que as nanopartículas de ferro metálico foram compostas de α -Fe e variáveis teores de liga de $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ e a morfologia e tamanho de partícula variaram em função dos diferentes meios reacionais empregados. As metodologias de recobrimento das partículas metálicas precursoras foram eficazes na estabilização química do caroço magnético. O recobrimento com sílica para obtenção das estruturas Fe@SiO_2 foi realizado empregando-se precursores alcoxissilanos através do processo sol-gel. A espessura da camada de sílica pode ser controlada mais eficientemente no caso de partículas maiores oriundas de redução no meio aquoso e no caso de nanopartículas pequenas observou-se a formação de agregados. As estruturas $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ foram obtidas pela passivação das nanopartículas metálicas em solvente glicol. A metodologia de passivação demonstrou a possibilidade de oxidação controlada da superfície para fase de magnetita evitando a formação de óxi-hidróxidos não magnéticos. A proporção de fases metálica e de óxido pode ser determinada pelo refinamento de Rietveld e variou com o tipo de glicol utilizado, tempo de aquecimento, temperatura e tipo de agente de superfície (PEG ou PVP). As estruturas Fe@SiO_2 e $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$, permaneceram estáveis à oxidação ao ar e preservaram seu magnetismo. A formação do PNIPAM e a composição química dos nanocompósitos e nanogéis poliméricos controles foram evidenciadas por espectroscopias ^1H -RMN e DRIFT. Através de análises de TG determinou-se a proporção de óxido e de polímero nos nanocompósitos e a morfologia das partículas foi estudada por SEM e HAADF-STEM. Através de medidas de DLS a transição de fase de volume dos nanogéis (VPTT) contendo PNIPAM foi determinada. Observou-se que a inclusão de ácido acrílico e de PEG na rede polimérica influencia no tamanho e morfologia de partícula. A inclusão de PEG na composição das nanogéis provocou o aumento da VPTT de 33 °C para 42 °C, o que torna os nanocompósitos obtidos potenciais candidatos para aplicações biomédicas.

Palavras-chaves: nanopartículas magnéticas metálicas, nanoestruturas, caroço@casca, passivação, glicol, magnetita, sílica, nanogel, polimerização por radical livre, polímero termossensível, PNIPAM.

ABSTRACT

In this work the obtainment of metallic iron nanoparticles in several non-aqueous (glycols) and in aqueous media through chemical reduction with sodium borohydride and the obtainment of core@shell structures Fe@SiO_2 and $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$, was investigated. The characterization results of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) based magnetic nanocomposites and bare polymeric nanogels (controls) synthesized through radical precipitation polymerization were also presented. The composition of the polymeric nanocomposites was varied as the type of co-monomer (acrylic acid and poly(ethyleneglycol) methylether methacrylate (PEGMA)), crosslinker (methylene bis-acrylamide (MBA) and poly(ethyleneglycol) diacrylate (PEGDA)) and precursor magnetic nanoparticle. The metallic nanoparticles and the core@shell Fe@SiO_2 and $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ nanostructures were characterized by XRD, Mössbauer spectroscopy, XPS, SEM and TEM. The results show that the iron nanoparticles were composed of $\alpha\text{-Fe}$ and varying amounts of $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ alloy and the size and morphology of the particles was dependent of the reaction media used. The strategies for metallic nanoparticles coating was efficient and chemically stabilized the magnetic cores. The Fe@SiO_2 nanostructures was prepared by using alkoxysilanes precursors through the sol-gel process to produce the silica coating. The silica thickness could be controlled more efficiently in the case of bigger particles produced from chemical reduction in aqueous media. In the case of small nanoparticles the formation of aggregates was observed. The $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ core@shell structures were obtained by passivation of the metallic iron nanoparticles in a glycol solvent. The method of passivation enabled good oxidation control of the metallic surface to magnetite phase, avoiding the formation of non-magnetic oxy-hydroxides. The metallic to oxide phase ratio was determined by Rietveld refinement and was dependent of the type of glycol used, heating rate, final temperature and the type of surface agent (PEG or PVP). The Fe@SiO_2 and $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ structures remained stables against to air oxidation and retained their magnetism. The formation of PNIPAM and the chemical composition of the nanocomposites and controls polymeric nanogels were evidenced by $^1\text{H-NMR}$ and DRIFT spectroscopy. Through TG analysis the oxide to polymer ratio in the nanocomposites was determined. The particle morphology was accessed by SEM and HAADF-STEM analysis. The results showed that the incorporation of acrylic acid and PEG on the polymeric network influences the size and morphology of the particles. The volume phase transition (VPTT) of the composites and controls nanogels was determined by DLS measurements. The incorporation of PEG in the nanogels increased the VPTT from 33 °C to 42 °C, and renders the obtained nanocomposites as potential candidates for biomedical applications.

Keywords: metallic magnetic nanoparticles, nanostructures, core@shell, passivation, glycol, magnetite, silica, nanogel, free radical precipitation polymerization, thermosensitive polymer, PNIPAM.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da fração de átomos de superfície em função do volume para cluster cúbico com n variando até 100 átomos ($N = 10^6$). As estruturas mostram o empacotamento dos primeiros quatro clusters (n =2, 3, 4 e 5).	2
Figura 2. Evolução da separação de bandas e da densidade dos estados com a diminuição do número de átomos no sistema.	3
Figura 3. Curva de susceptibilidade magnética (M) versus campo aplicado (H), típica para materiais magnéticos nanoparticulados.	5
Figura 4. Curva de susceptibilidade magnética (M) versus campo aplicado (H), típica para nanopartículas superparamagnéticas.	5
Figura 5. Comportamento da coercividade de nanopartículas em função do tamanho.	6
Figura 6. a) Estrutura caroço@casca de nanopartículas de ferro metálico e esquema de mecanismos para remoção de metais e compostos organoclorados. b) estrutura caroço@casca formada pela exposição das nanopartículas ao ar.....	10
Figura 7. Esquemas das reações de hidrólise e condensação de alcoxissilanos em meio ácido e básico.....	14
Figura 8. a) Estrutura química da poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM). b) Representação esquemática da transição <i>coil-to-globule</i> de uma nanopartícula de PNIPAM.....	18
Figura 9. Dispersões aquosas de nanopartículas de PNIPAM em temperaturas abaixo e acima da VPTT.	19
Figura 10. Diferentes morfologias de nanocompósitos poliméricos contendo nanopartículas magnéticas. a) caroço@casca; b) múltiplos caroços ou embutida; c) tipo “amora” ou heterocoagulada; d) tipo “escova” (<i>brush</i>).....	20
Figura 11. Fórmulas estruturais dos reagentes orgânicos utilizados, agrupados por classes, listados na tabela 1.....	24
Figura 12. Fluxogramas relacionando as variáveis de síntese empregadas nas etapas de redução e recobrimento: a) primeira etapa, precipitação das nanopartículas de ferro metálico; b) segunda etapa, recobrimento com sílica ou c) segunda etapa, passivação.	25
Figura 13. Representação esquemática das etapas de síntese e do aparato experimental utilizado na preparação de nanopartículas de ferro metálico e do recobrimento com sílica.	27
Figura 14. Representação esquemática das etapas de síntese de nanopartículas de ferro metálico e passivação.....	29
Figura 15. Fluxogramas relacionando as variáveis de síntese empregadas na obtenção de nanopartículas poliméricas e nanocompósitos: a) etapa 0, funcionalização das nanopartículas de magnetita e de ferro passivado; b) etapa 1, polimerização com NIPAM e co-mônômeros c) etapa 2, enxertia com PEGDA.....	31
Figura 16. Representação esquemática da etapa de funcionalização das nanopartículas magnéticas com MPTS.....	33
Figura 17. Representação esquemática das etapas de síntese empregadas na obtenção de nanopartículas e nanocompósitos poliméricos.....	34
Figura 18. Representação esquemática do crescimento do revestimento de sílica na superfície das nanopartículas de ferro metálico.	47
Figura 19. Difrátogramas de raios X de amostras de ferro recobertas com sílica. Recobrimento realizado à: a) temperatura ambiente; b) temperatura de refluxo.	48
Figura 20. Espectros de Mössbauer das amostras recobertas com sílica obtidos à 300 K (esquerda) e 77 K (direita). Espectros referentes as amostras: a-b) Fe ₁₀ @SiO ₂ -R; c-d)	

Fe ₂ @SiO ₂ -R; e-f) Fe ₃ @SiO ₂ -R; g-h) Fe _{4-5h} @SiO ₂ -R. Os parâmetros hiperfinos são compilados na tabela 6.	52
Figura 21. Curvas de DSC das amostras recobertas com sílica.	56
Figura 22. Difratomogramas de raios X das amostras recobertas com sílica após tratamento térmico a 500 °C.	57
Figura 23. Imagens de TEM de campo claro das amostras de ferro recobertas com sílica. Amostras obtidas em EG: a) Fe ₂ SiO ₂ -A; b) Fe ₂ SiO ₂ -R; em TTEG: c) Fe ₃ SiO ₂ -A; d) Fe ₃ SiO ₂ -R; em água: e) Fe ₁₀ SiO ₂ -A; f) Fe ₁₀ SiO ₂ -R. Inserções nas figuras à direita são imagens do padrão SAED.	59
Figura 24. Imagens de SEM de elétrons secundários (esquerda) e elétrons retroespalhados (direita) das amostras recobertas com sílica recozidas a 70 °C. a-b) Fe ₃₅ ; c-d) Fe ₃₄ ; e-f) Fe ₃₃	61
Figura 25. Imagens de SEM da partícula precursora usada na preparação da amostra Fe ₃ @SiO ₂ -R. a) partícula precursora como utilizada; b) partícula precursora após mais etapas de lavagem com etanol; c) imagem de alta magnificação da região selecionada em (b).	63
Figura 26. Imagens de SEM da partícula precursora usada na preparação da amostra Fe _{4-5h} @SiO ₂ -R. a) baixa magnificação; b) alta magnificação. c, d, e) Imagens de HR-TEM	63
Figura 27. Imagens de SEM da partícula Fe _{4-5h} -precursora obtidas em vários tempos reacionais. a) T=0h (após adição do redutor); b) após 1h; c) após 3h; d) após 5h Fe _{4-5h} -precursora	64
Figura 28. Representação esquemática da formação de estruturas Fe@Fe ₃ O ₄ durante a etapa de passivação.	66
Figura 29. Difratomogramas de raios X das amostras passivadas refinados pelo método de Rietveld. a) Fe ₁₀ @Fe ₃ O ₄ -Fe(III)-1; b) Fe ₁₀ @Fe ₃ O ₄ -Fe(II)-1; c) Fe ₁₁ @Fe ₃ O ₄ -Fe(II)-2; d) Fe ₁₀ @Fe ₃ O ₄ -2; e) Fe ₃ O ₄ -controle.	67
Figura 30. Imagens de SEM das amostras passivadas com e sem adição de precursor de ferro e imagem de TEM da amostra Fe ₃ O ₄ -controle. Os histogramas obtidos da distribuição de tamanhos de partículas são inseridos em cada imagem.	70
Figura 31. Difratomogramas de raios X das amostras passivadas variando-se a taxa de aquecimento e do tipo de partícula, refinados pelo método de Rietveld, a) Fe ₁₂ @Fe ₃ O ₄ -2; b) Fe ₁₂ @Fe ₃ O ₄ -3; c) Fe ₁₂ @Fe ₃ O ₄ -4; d) Fe ₁₁ @Fe ₃ O ₄ -4.	72
Figura 32. Imagens de FEG-SEM das amostras passivadas usando diferentes rampas de aquecimento.	74
Figura 33. Difratomogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld das amostras precipitadas na presença de PEG 4 kg·mol ⁻¹ (Fe ₁₁) e PVP 10 kg·mol ⁻¹ (Fe ₁₃) e passivadas variando-se o solvente. a) Fe ₁₁ @Fe ₃ O ₄ -TTEG; b) Fe ₁₁ @Fe ₃ O ₄ -TEG; c) Fe ₁₁ @Fe ₃ O ₄ -DEG; d) Fe ₁₁ @SiO ₂ -R (precursora); e) Fe ₁₃ @Fe ₃ O ₄ -TTEG; f) Fe ₁₃ @Fe ₃ O ₄ -TEG; g) Fe ₁₃ @Fe ₃ O ₄ -DEG; h) Fe ₁₃ @ SiO ₂ -R (precursora).	76
Figura 34. Difratomogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld das amostras precipitadas na presença de PEG 4 kg·mol ⁻¹ (Fe ₁₁) e PVP 10 kg·mol ⁻¹ (Fe ₁₃) após recozimento a 500 °C em atmosfera de Ar.	77
Figura 35. Imagens de FEG-SEM da amostra Fe ₁₁ -precursora (a) e após passivação nos solventes TTEG (b), TEG (c) e DEG (d). Inserções são histogramas de distribuição de tamanhos de partículas da imagem correspondente.	78
Figura 36. Imagens de FEG-SEM da amostra Fe ₁₃ -precursora (a) e após passivação nos solventes TTEG (b), TEG (c) e DEG (d). Inserções são histogramas de distribuição de tamanhos de partículas da imagem correspondente.	79

Figura 37. Imagens de HR-TEM de campo claro das amostras Fe11-precursora (a; b) e após passivação nos solventes TTEG (c; d), TEG (e; f) e DEG (g; h). Inserções em (b), (d), (f), (h) são FFT e em (c) padrão SAED da imagem correspondente.....	81
Figura 38. Imagens de HR-TEM de campo claro das amostras Fe13@Fe ₃ O ₄ após passivação nos solventes TTEG (a; b), TEG (c; d) e DEG (e; f). Inserções em (b), (d) e (f) são FFT da imagem correspondente.	82
Figura 39. Difratogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld das amostras precipitadas em TTEG (a) Fe ₃ @Fe ₃ O ₄ -1, (b) Fe ₃ @Fe ₃ O ₄ -4 e em TGL (c) Fe ₄ -1h@Fe ₃ O ₄ -4 (d) Fe ₄ -3h@Fe ₃ O ₄ -4, (e) Fe ₄ -5h@Fe ₃ O ₄ -3-TTEG, todas passivadas em TTEG.	86
Figura 40. Imagens de FEG-SEM das amostras sintetizadas em TTEG (a) Fe ₃ @Fe ₃ O ₄ -1, (b) Fe ₃ @Fe ₃ O ₄ -4 e em TGL (c) Fe ₄ -1h@Fe ₃ O ₄ -4 (d) Fe ₄ -3h@Fe ₃ O ₄ -4, (e) Fe ₄ -5h@Fe ₃ O ₄ -3-TTEG, todas passivadas em TTEG. Inserções são histogramas de distribuição de tamanhos de partículas da imagem correspondente.	88
Figura 41. Espectros Mössbauer das amostras Fe11-precursora e Fe11@Fe ₃ O ₄ -TTEG obtidos a 300 K e a 77 K. Pontos representam os dados experimentais e linhas o espectro calculado. Os sub-espectros correspondente das características hiperfinas observadas são indicados.	90
Figura 42. Espectros de XPS da amostra Fe@Fe ₃ O ₄ -3-TTEG. a) espectro geral; e espectros deconvoluídos de alta resolução: b) Fe2p; c) O1s; d) C1s.....	93
Figura 43. Representação esquemática das etapas de funcionalização de nanopartículas magnéticas com MPTS e de polimerização.	96
Figura 44. ¹ H-RMN dos polímeros controles sintetizados em acetonitrila. a) PNIPAM5 e PNIPAM homopolímero; b) PNIPAM6; c) PNIPAM 8; d) PNIPAM5-co-PEG; e) PNIPAM6-g-PEG; f) PNIPAM8-g-PEG; g) estrutura genérica dos polímeros sintetizados e atribuição dos picos.	98
Figura 45. Espectros DRIFTS das amostras controles PNIPAM5, PNIPAM6 e PNIPAM8 antes (a) e após (b) enxertia com PEG.....	100
Figura 46. Imagens de Microscopia eletrônica de varredura e histogramas das amostras de nanopartículas poliméricas: a-b) PNIPAM5-controle; c-d) PNIPAM6-controle; e-f) PNIPAM8-controle.....	101
Figura 47. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e histogramas das amostras de nanopartículas poliméricas: a) PNIPAM5-g-PEG; b) PNIPAM5-co-PEG c) PNIPAM6-g-PEG; d) PNIPAM8-g-PEG.....	103
Figura 48. Espectros DRIFTS das amostras de nanogéis contendo nanopartículas magnéticas MGT@PNIPAM5, MGT@PNIPAM6, MGT@PNIPAM8 e MGT@PNIPAM5-co-PEG e após enxertia com PEG MGT@PNIPAM5-g-PEG, MGT@PNIPAM6-g-PEG, MGT@PNIPAM8-g-PEG.....	105
Figura 49. Imagens de microscopia eletrônica de varredura em modo STEM das amostras: a-c) MGT@PNIPAM5; e-f) MGT@PNIPAM6; g-i) MGT@PNIPAM8. Imagens à esquerda, centro e direita foram obtidas em modo de elétrons secundários, campo claro e HAADF, respectivamente.	107
Figura 50. Imagens de microscopia eletrônica de varredura em modo STEM das amostras: a-c) MGT@PNIPAM5-g-PEG; e-f) MGT@PNIPAM6-g-PEG; g-i) MGT@PNIPAM8-g-PEG. Imagens à esquerda, centro e direita foram obtidas em modo de elétrons secundários, campo claro e HAADF, respectivamente.	108
Figura 51. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários (esquerda) e de elétrons retroespalhados (direita) das amostras de nanopartículas	

magnéticas recobertas com PNIPAM: a-b) Fe/MGT@PNIPAM5; c-d) Fe/MGT@PNIPAM6; e-f) Fe/MGT@PNIPAM8.	109
Figura 52. Curvas de TG obtidas para as amostras contendo nanopartículas magnéticas: a) MGT@PNIPAM5, MGT@PNIPAM5-g-PEG e MGT@PNIPAM5-co-PEG; b) MGT@PNIPAM6 e MGT@PNIPAM6-g-PEG; c) MGT@PNIPAM8 e MGT@PNIPAM8-g-PEG.	111
Figura 53. a) Diâmetro hidrodinâmico em função da concentração medidos a 25 °C e 37 °C para a amostra PNIPAM5-controle.	113
Figura 54. Curvas de diâmetro hidrodinâmico versus temperatura para amostras nanogéis controles antes e após a enxertia com PEG: a) PNIPAM5-controle; b) PNIPAM5-g-PEG; c) PNIPAM5-co-PEG; d) PNIPAM6; e) PNIPAM6-g-PEG; f) PNIPAM8; g) PNIPAM8-g-PEG.	115
Figura 55. Curvas de diâmetro hidrodinâmico versus temperatura para amostras de nanogéis contendo nanopartículas magnéticas: a) MGT@PNIPAM5; b) MGT@PNIPAM5-g-PEG; c) MGT@PNIPAM5-co-PEG; d) MGT@PNIPAM6; e) MGT@PNIPAM6-g-PEG; f) MGT@PNIPAM8; g) MGT@PNIPAM8-g-PEG.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados.	23
Tabela 2. Condições de síntese das amostras de ferro recobertas com sílica.	27
Tabela 3. Condições reacionais das amostras de ferro passivadas.	30
Tabela 4. Condições reacionais empregadas na síntese de nanopartículas poliméricas controles e nanocompósitos magnéticos a base de poli(N-isopropilacrilamida). Volume de acetonitrila igual a 40 mL em todas as reações.	36
Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir dos padrões de difração de raios X para as amostras recobertas com sílica.	49
Tabela 6. Parâmetros hiperfinos dos espectros de Mössbauer das amostras Fe ₁₀ @SiO ₂ -R, Fe ₃ @SiO ₂ -R, Fe ₂ @SiO ₂ -R e Fe _{4-5h} @SiO ₂ -R. Os parâmetros listados são deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS) e campo magnético hiperfino (H _{hf}).....	53
Tabela 7. Frações molares de ferro e boro nas amostras recobertas com sílica submetidas a refluxo e estimativa da composição da liga.	55
Tabela 8. Parâmetro de rede (<i>a</i>) e frações mássicas de fases magnetita e α-Fe em amostras passivadas na presença de precursor de ferro.	67
Tabela 9. Parâmetros de rede (<i>a</i>) e fração mássica entre fases magnetita e α-Fe.	73
Tabela 10. Parâmetros de rede (<i>a</i>) e frações mássicas de fases magnetita e α-Fe obtidos pelo refinamento de Rietveld das amostras Fe ₁₁ e Fe ₁₃ passivadas em diferentes solventes.	76
Tabela 11. Teor de ferro no sobrenadante do meio de reação após remoção das nanopartículas passivadas. Os solventes utilizados foram TTEG, TEG e DEG.	85
Tabela 12. Parâmetros de rede (<i>a</i>) e frações mássicas de fases magnetita e α-Fe obtidos pelo refinamento de Rietveld das amostras sintetizadas em TTEG (Fe ₃) e TGL (Fe ₄) após passivação em TTEG.	87
Tabela 13. Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer: deslocamento isomérico, desdobramento de quadrupolo (QS), campo hiperfino (H _{hf}) e área espectral (A) obtidos para as amostras Fe ₁₁ -precursora e Fe ₁₁ @Fe ₃ O ₄ -TTEG. O erro estimado para os parâmetros hiperfinos é ±0,04 mm·s ⁻¹ e ±1 kOe. O erro das áreas espectrais está estimado ser menor que ±3%.	91
Tabela 14. Parâmetros da deconvolução dos espectros de XPS de C1s, O1s e Fe2p medidos para a amostra Fe ₁₁ @Fe ₃ O ₄ -3-TTEG.....	94
Tabela 15. Percentuais de perda de massa e fração mássica de polímero, obtidos por TG.	112
Tabela 16. Valores de Dh médios obtidos das curvas apresentadas nas figuras 54 e 55, nas temperaturas de 25 °C e 45 °C, e da VPTT obtida a partir do ajuste das curvas Dh versus temperatura ao perfil de Boltzmann.	116

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA	Ácido acrílico
acac	Acetilacetato
AIBN	2,2'-Azobis(2-metilpropionitrila)
APTES	(3-Aminopropil)triétoxissilano
DLS	Espalhamento de luz dinâmico, do inglês “ <i>dynamic light scattering</i> ”
DSC	Calorimetria exploratória diferencial, do inglês “ <i>differential scanning calorimetry</i> ”
DRX	Difratometria de raios X
DRIFTS	Espetroscopia infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier do inglês “ <i>diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy</i> ”
FFT	Transformada de Fourier do inglês “ <i>fast Fourier transform</i> ”
HAADF	Campo escuro anular de alto ângulo do inglês “ <i>high anular angular dark field</i> ”
HRTEM	Microscopia eletrônica de alta resolução do inglês “ <i>high resolution transmission electron microscopy</i> ”
ICP-AES	Espetroscopia de emissão atômica com plasma induzido
k_B	Constante de Boltzmann
LCST	temperatura inferior de transição de solução do inglês “ <i>lower critical solution temperature</i> ”
MBA	Metileno bis-acrilamida
MPTS	3-metacriloxipropilmetoxissilano
PEG	Poli(etileno glicol)
PEGMA	Poli(etileno glicol) metiléter metacrilato
PEGDA	Poli(etileno glicol) diacrilato
PNIPAM	Poli(N-isopropilacrilamida)
PVP	Polivinilpirrolidona
SAED	Difração de elétrons de área selecionada, do inglês “ <i>selected area electron diffraction</i> ”
SEM	Microscopia eletrônica de varredura do inglês “ <i>scanning electron microscopy</i> ”
STEM	Microscopia eletrônica de varredura e transmissão, do inglês “ <i>scanning transmission electron microscopy</i> ”
T	Temperatura
TEG	Trietilenoglicol
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão do inglês “ <i>transmission</i> ”

	<i>electron microscopy</i>
TG	Análise termogravimétrica, do inglês " <i>thermal gravimetric analysis</i> "
TTEG	Tetraetilenoglicol
VPTT	Temperatura de transição de volume do inglês " <i>volume phase transition temperature</i> "
w	Largura da distribuição log-normal

SÚMARIO

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1. Nanopartículas de ferro metálico.....	9
1.2. Estratégias de recobrimento de nanopartículas metálicas.....	13
1.2.1. Recobrimento com sílica.....	13
1.2.2. Recobrimento com óxido de ferro.....	15
1.3. Nanogéis de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM).....	16
1.4. Nanocompósitos à base de PNIPAM e nanopartículas de magnetita.....	19
2. OBJETIVOS.....	22
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
3.1. Materiais.....	23
3.2. Obtenção de nanopartículas de ferro metálico e estratégias de recobrimento.....	24
3.2.1. Síntese de nanopartículas de ferro metálico recobertas com sílica.....	26
3.2.2. Síntese de nanopartículas de ferro metálico passivadas.....	28
3.3. Síntese de nanopartículas poliméricas e de nanocompósitos magnéticos à base de poli(N-isopropilacrilamida).....	31
3.3.1. Funcionalização das nanopartículas de óxido de ferro e ferro passivado.....	32
3.3.2. Síntese de nanopartículas poliméricas e nanocompósitos magnéticos.....	33
3.3.3. Enxertia da superfície das nanopartículas e nanocompósitos poliméricos com PEG.....	35
3.4. Métodos físicos e químicos de caracterização.....	37
3.4.1. Difractometria de raios x de pó (DRX).....	37
3.4.1.1. Refinamento da estrutura pelo método de Rietveld.....	38
3.4.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	39
3.4.3. Análise Termogravimétrica (TG).....	39
3.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de elétrons de área selecionada (SAED).....	40
3.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM).....	41
3.4.6. Espectroscopia Mössbauer.....	41
3.4.7. Espectroscopia de fotoelétrons (XPS).....	42
3.4.8. Espectroscopia no Infravermelho.....	42
3.4.9. Ressonância Magnética Nuclear (¹ H-RMN).....	42
3.4.10. Espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	43
3.4.11. Espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES).....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1. Nanopartículas de ferro metálico recobertas com sílica.....	45

4.2. Nanopartículas de ferro metálico passivadas com magnetita	65
4.2.1. Efeito da adição de precursor de ferro e do programa de aquecimento	66
4.2.2. Efeito do agente de superfície e do programa de aquecimento.....	71
4.2.2. Efeito do agente de superfície e do solvente.....	75
4.3. Nanopartículas e nanocompósitos poliméricos.....	95
4.3.1. Nanopartículas poliméricas controles.....	96
4.3.2. Nanocompósitos poliméricos	104
4.3.3. Estudo do comportamento termossensível dos nanogéis e nanocompósitos poliméricos	112
5. CONCLUSÃO	120
REFERÊNCIAS	121

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento de métodos físicos e químicos de fabricação, caracterização e manipulação de estruturas nanométricas permitiu o desenvolvimento e aprimoramento dos nanomateriais e a sua utilização como blocos de construção. Estes nanomateriais podem ser organizados em arquiteturas complexas voltadas para a criação de materiais multifuncionais, nano e microestruturados.¹

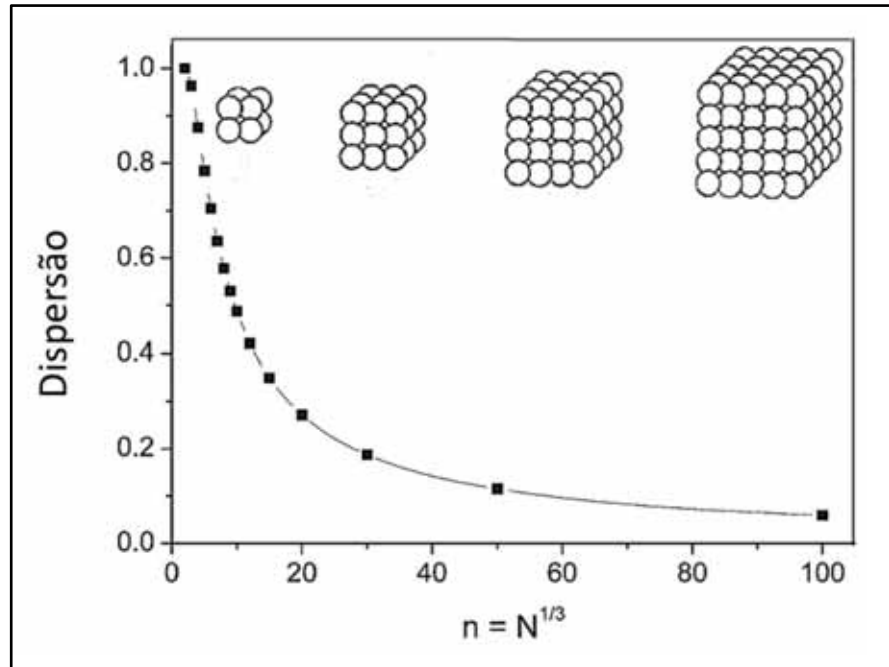
Os materiais nanoestruturados são definidos como materiais que apresentem uma ou mais dimensões na escala nanométrica (1-100 nm) e que apresentam comportamento intermediário entre o material em volume estendido e seus átomos ou moléculas constituintes.²

O aumento do interesse dos pesquisadores em objetos nas dimensões nanométricas é devido à descoberta de propriedades físicas e químicas únicas dessas nanopartículas, as quais advêm da grande fração de átomos exposta na superfície das partículas e do número finito de átomos no material ou em uma dimensão do material. Elas surgem devido ao tamanho desses sistemas ser comparável com os comprimentos de onda de De Brogli para os elétrons, fônons ou éxcitons propagando neles.³

Um fator central para a mudança nas propriedades físicas e químicas de pequenas partículas com a diminuição do seu tamanho é o aumento da fração de átomos de superfície, denominada dispersão. A dispersão é proporcional à área de superfície dividida pelo volume, ou seja, é proporcional ao inverso do raio. A figura 1 mostra a evolução da fração de átomos de superfície com a diminuição do volume de um sistema cúbico contendo n átomos ao longo de cada aresta e um total de N átomos, sendo $N = n^3$.⁴

As nanopartículas apresentam um número finito de átomos e os átomos de superfície possuem poucos vizinhos diretos comparados aos átomos em volume. Deste modo, os átomos de superfície apresentam baixo número de coordenação, fazem menor número de ligações e possuem quebra de simetria local, características estas que os diferem dos átomos em volume estendido.⁵ Do ponto de vista energético, um decréscimo no tamanho de partícula resulta em um aumento na fração de energia de superfície e de seu potencial químico devido à menor estabilidade dos átomos de superfície.^{3, 4}

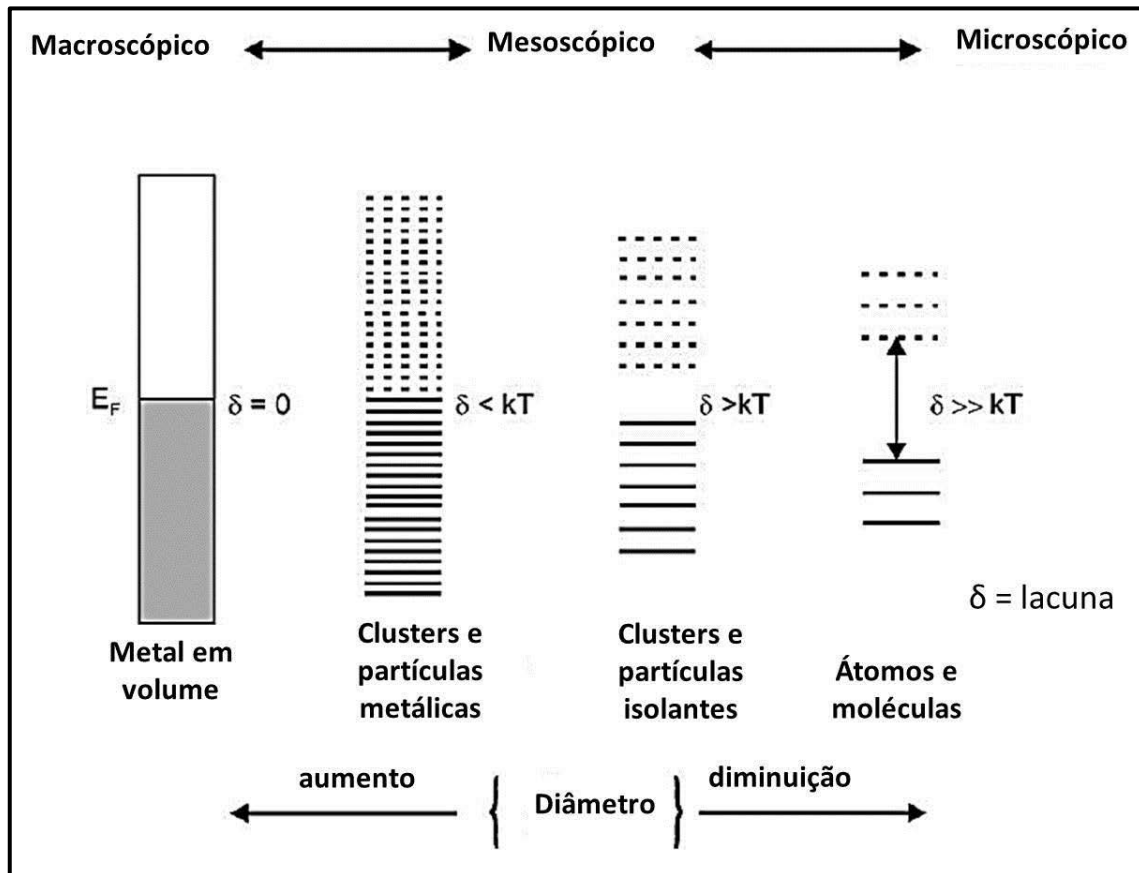
Figura 1. Evolução da fração de átomos de superfície em função do volume para cluster cúbico com n variando até 100 átomos ($N = 10^6$). As estruturas mostram o empacotamento dos primeiros quatro clusters ($n = 2, 3, 4$ e 5).



Fonte: Roduner (2006)⁴. Adaptado pela autora.

Os efeitos quânticos de tamanho são responsáveis pelo aparecimento de propriedades físicas e químicas não usuais em nanopartículas, dentre as quais estão as elétricas, ópticas e magnéticas. Em sólidos de volume estendido cada N átomos contribuem com seus orbitais atômicos para a formação das bandas de energia, de modo que a densidade dos estados (DOS) no interior de uma banda é proporcional ao número de átomos adicionados.⁶ Em nanopartículas a DOS é reduzida devido ao número finito de átomos, o que também influencia a separação dos níveis de energia. Deste modo a estrutura eletrônica encontra-se em uma posição intermediária entre os estados observados para átomos e moléculas discretas e as estruturas de bandas observadas para sólidos em volume estendido (figura 2). Esses fatores são responsáveis pelo deslocamento em energia da luz absorvida ou da fluorescência relativa em função do tamanho para nanopartículas de materiais semicondutores e metálicos.⁴

Figura 2. Evolução da separação de bandas e da densidade dos estados com a diminuição do número de átomos no sistema.



Fonte: Roduner (2006)⁴. Adaptado pela autora.

Atualmente as propriedades únicas de nanopartículas estão em intensiva investigação. Um caso especial são as propriedades magnéticas no qual a diferença entre os materiais em volume e nanomateriais são pronunciadas. Em materiais magnéticos nanoestruturados são comumente observadas variações na magnetização e anisotropia, temperaturas de transição magnética como temperatura de Curie (T_C) (transição de ferromagnético para paramagnético) e temperatura de Néel (T_N) (transição de antiferromagnético para paramagnético). Além disso, novas propriedades intrínsecas de nanomateriais são observadas como exemplo o superparamagnetismo.⁷

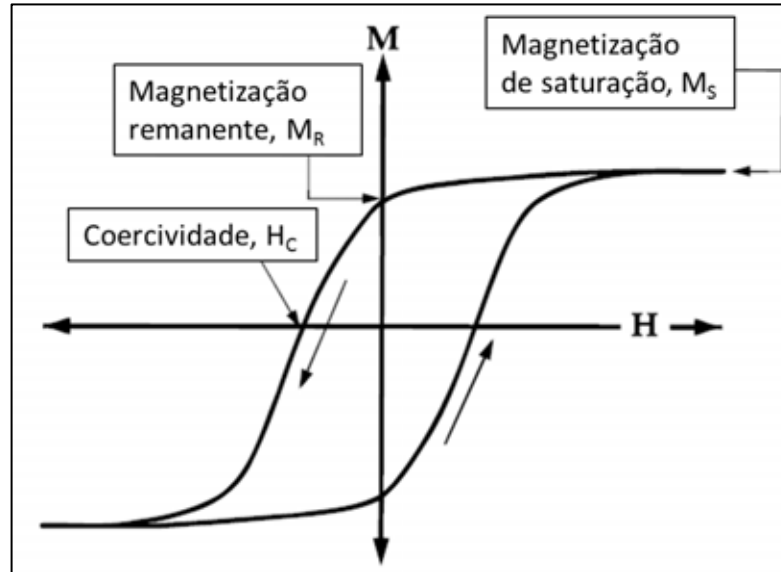
Neste contexto, nanopartículas magnéticas, tais como cobalto, ferro, níquel e ferritas como Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ têm mostrado potenciais aplicações em diversos campos, incluindo gravação magnética⁸, ferrofluidos⁹, remediação ambiental¹⁰, catálise¹¹ e áreas biomédicas de diagnóstico e terapia, tais como ressonância magnética nuclear¹² e hipertermia¹³, devido suas propriedades magnéticas. Esses

materiais apresentam ferro- e ferrimagnetismo, sendo fortemente atraídos por um campo magnético aplicado.¹⁴ Nesses materiais os spins dos elétrons desemparelhados em átomos vizinhos se alinham causando um decréscimo na energia total do sistema. No caso de materiais ferrimagnéticos como as ferritas, os spins de átomos ocupando diferentes sítios cristalográficos se alinham em direções opostas causando uma menor magnetização comparada a de materiais ferromagnéticos como os metais ferrosos.¹⁵

Os parâmetros magnéticos comumente medidos são obtidos a partir de uma curva de magnetização em função do campo aplicado, o qual é ilustrado na figura 3. A aplicação de um campo magnético suficientemente grande causa o alinhamento dos spins do material com o campo. O máximo valor de magnetização alcançado é denominado magnetização de saturação, M_S . Com a diminuição da magnitude do campo, os spins cessam seu alinhamento e a magnetização decresce. Em materiais ferro- e ferrimagnéticos existe uma magnetização remanente, M_R , quando o campo iguala à zero. A magnitude de campo que deve ser aplicada na direção oposta para levar a magnetização à zero é denominada coercividade, H_C . A forma do ciclo de histerese é de especial interesse para diversas aplicações, como exemplo gravação magnética, onde valores altos de remanência e moderada coercividade são desejáveis.¹⁶

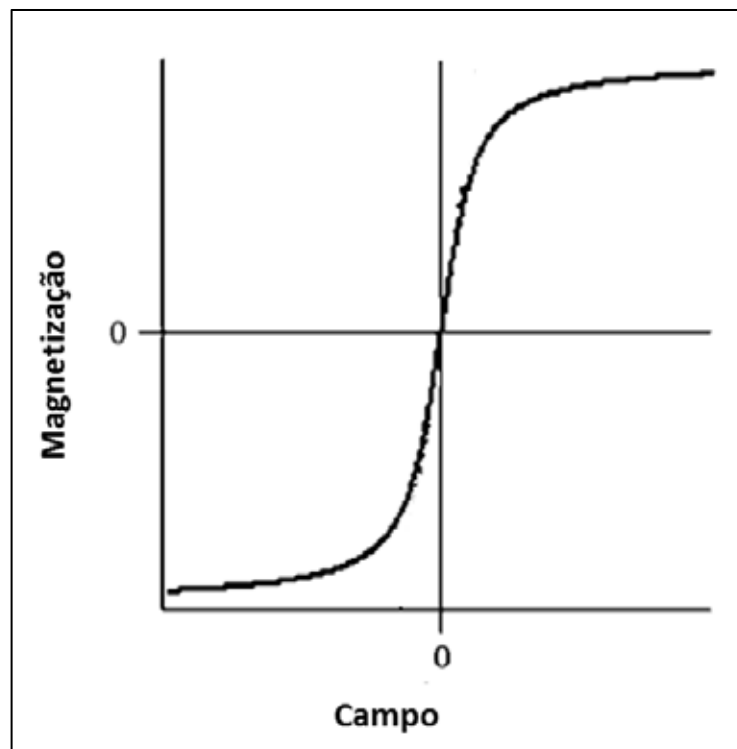
Um importante fenômeno que ocorre em partículas magnéticas na nanoescala é o superparamagnetismo. As curvas de magnetização em função do campo aplicado de partículas superparamagnéticas são caracterizadas pela superposição das curvas obtidas pela aplicação do campo magnético na direção direta e depois na reversa, conforme ilustrado na figura 4. Como resultado não há histerese e os valores de M_R e H_C tendem a zero.^{7, 15} Esse comportamento surge em consequência do volume da nanopartícula ser suficientemente pequeno de modo que a barreira energética para reversão da direção dos spins magnéticos é da ordem da energia térmica $k_B T$.¹⁷ O diâmetro crítico para observação do comportamento superparamagnético depende da anisotropia magnética, que é a energia responsável por manter os momentos magnéticos dos átomos numa partícula alinhados a uma mesma direção, e varia com o tipo de material.¹⁷

Figura 3. Curva de susceptibilidade magnética (M) versus campo aplicado (H), típica para materiais magnéticos nanoparticulados.



Fonte: Lesley-Pelecky; Reike (1996)¹⁶. Adaptado pela autora.

Figura 4. Curva de susceptibilidade magnética (M) versus campo aplicado (H), típica para nanopartículas superparamagnéticas.

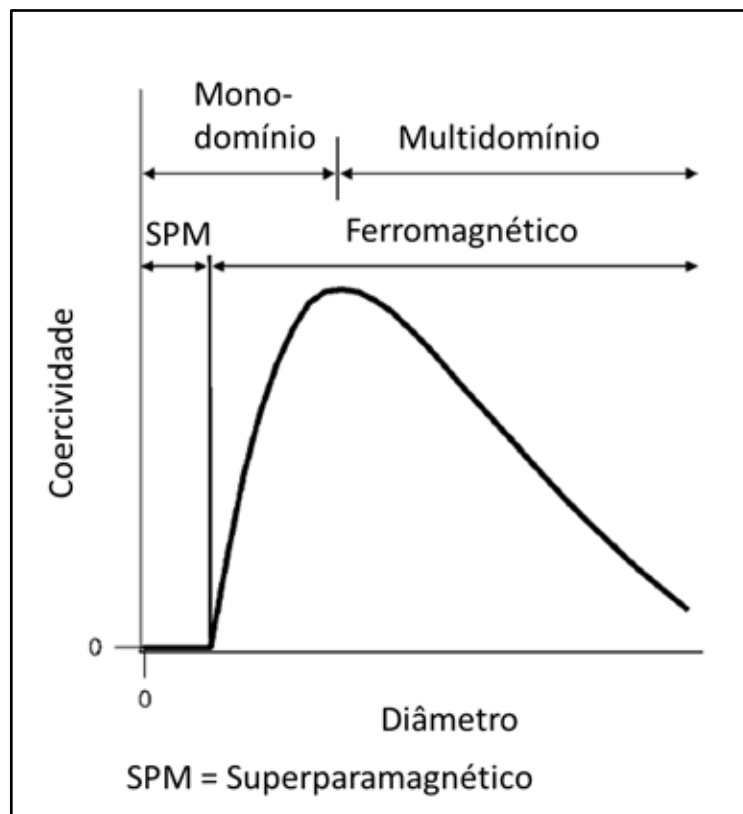


Fonte: Hubber (2005)¹⁵. Adaptado pela autora.

Materiais magnéticos em volume estendido formam regiões de magnetização uniforme, denominados domínios, as quais consistem de grupos de spins alinhados na mesma direção. Os domínios são separados por paredes de domínio. Com o

decréscimo do tamanho da partícula o sistema atinge um diâmetro crítico no qual a formação de paredes de domínio é energeticamente desfavorável e a partícula passa a existir como um monodomínio.¹⁷ Nas dimensões de monodomínio o material atinge o valor máximo de coercividade, visto que a reversão da magnetização não pode mais ser efetuada pela movimentação das paredes de domínio e, ao invés, requer a rotação coerente dos spins totais¹⁶. Com a conseguinte redução no tamanho de partícula, os spins se tornam cada vez mais influenciados pelas flutuações térmicas até que seja atingido o regime superparamagnético⁷. A figura 5 mostra de modo qualitativo a dependência da coercividade com o tamanho da partícula.

Figura 5. Comportamento da coercividade de nanopartículas em função do tamanho.



Fonte: Hubber (2005)¹⁵. Adaptado pela autora.

Nanopartículas metálicas de Fe, Co e Ni possuem maior magnetização de saturação quando comparadas aos respectivos óxidos metálicos, o que é interessante para algumas aplicações. A principal dificuldade em utilizar metais puros surge da sua instabilidade frente à oxidação ao ar e dissolução em meio ácido, o que se torna muito mais susceptível de ocorrer com a redução do tamanho das partículas metálicas.¹⁵ Assim, há a necessidade do desenvolvimento de

métodos para melhorar a estabilidade química de tais partículas. Uma abordagem é o uso de estratégias de recobrimento do tipo caroço@casca, para deposição de uma camada protetora (a casca) na superfície externa das nanopartículas (os caroços) que previna contra reações de oxidação. Para contemplar esses objetivos têm sido empregados diferentes tipos de materiais na construção da casca, tais como carbono¹⁸, óxidos inorgânicos como sílica¹⁹, alumina²⁰ e magnetita²¹, e metais nobres como ouro²², prata²³ e paládio²⁴. Além de aumentar a estabilidade química das nanopartículas metálicas essas estratégias de recobrimento visam à obtenção de estruturas do tipo caroço@casca com características tais como não-toxicidade, biocompatibilidade, dispersibilidade em água ou ainda atividade catalítica¹⁷.

Com o objetivo de conferir biocompatibilidade e aumentar estabilidade química das nanopartículas a modificação da superfície é comumente empregada. Dentre diversas estratégias de modificação de nanopartículas magnéticas, a funcionalização da superfície com alcoxissilanos merece destaque.^{19, 25} Os precursores alcoxissilanos quando hidrolisados em condições controladas conduzem à formação de uma casca de sílica que recobre as nanopartículas e as protege contra oxidação e a dissolução no ambiente fisiológico. Ainda os precursores têm o papel de prover a superfície com grupos funcionais, que, a depender da sua natureza química podem ser empregados em etapas reacionais consecutivas com moléculas de interesse biológico e com compostos poliméricos.²⁶

A mistura de materiais poliméricos com partículas inorgânicas na nanoescala leva à formação de nanocompósitos e pode resultar em propriedades não usuais, as quais não são observadas pela simples mistura dos dois componentes a nível macroscópico. Os materiais compósitos são desenvolvidos em uma variedade de estruturas e morfologias interessantes para atender diversas funcionalidades. Os compósitos coloidais representam uma importante classe desses materiais. Estes podem ser compostos por um caroço inorgânico rodeado por uma casca de polímero ou ainda serem compostos de uma matriz polimérica nanoparticulada onde se encontram dispersas diversas nanopartículas inorgânicas seja no interior da matriz²⁷ e/ou na sua superfície.^{28, 29} Adicionalmente, os materiais poliméricos empregados oferecem uma rota para estabilização das nanopartículas inorgânicas contra a agregação. Alguns exemplos são polímeros ramificados³⁰, dendrímeros³¹, macromoléculas biológicas como proteínas³² e micro- ou nanogéis^{33, 34}.

Os métodos de polimerização interfacial têm emergido como uma alternativa para enxertar macromoléculas na superfície de nanopartículas via reações de polimerização por radical livre fazendo desse método uma abordagem interessante e inovadora para a funcionalização de nanopartículas magnéticas visando aplicações biomédicas.³⁵ A combinação das propriedades magnéticas de nanopartículas metálicas ou óxidos ferro e as propriedades termorreversíveis de alguns polímeros pode levar a obtenção de estrutura caroço@casca multifuncionais³⁶.

Nanocompósitos de partículas magnéticas e géis poliméricos são atrativos para diversas aplicações biomédicas. Os géis poliméricos são capazes de intumescer ou colapsar sob a influência de estímulos externos, tais como temperatura e pH. Nesses sistemas a resposta do material pode ser revertida simplesmente pela remoção do estímulo, caracterizando um comportamento estímulo-reversível.³⁷

A solubilidade dos polímeros termorresponsivos é dependente da temperatura, sendo, por esta razão, particularmente atrativos para aplicações em liberação controlada de fármacos. Dentre os polímeros termorresponsivos, a poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) é amplamente investigada para aplicações biomédicas devido à sua transição de fase ser próximo à temperatura do corpo humano (em torno de 32 °C).³⁸ Os nanocompósitos contendo esse tipo de polímero apresentam novas propriedades, tais como a possibilidade de controle da morfologia das partículas e do comportamento de agregação, controle da permeabilidade de solventes e solutos no volume do polímero, bem como controle da auto-organização das partículas induzida pelo emprego de estímulos externos.^{37, 39}

A combinação de propriedades magnéticas das nanopartículas e da solubilidade dos polímeros termossensíveis à base de PNIPAM em um único material pode gerar efeitos sinérgicos importantes para a sua utilização em aplicações biomédicas. Como exemplo, as nanopartículas magnéticas podem induzir aquecimento pela aplicação de um campo magnético alternado, fazendo com que o aumento da temperatura provoque a transição de fase do polímero que recobre a superfície das nanopartículas.³⁴ O sistema pode ser desenvolvido para transportar moléculas para sítios específicos do organismo e permitir que a liberação de fármacos seja ativada ou desativada por um campo magnético externo.⁴⁰

As seções seguintes são dedicadas à revisão da literatura a respeito de nanopartículas de ferro metálico, estratégias de recobrimento das mesmas para obtenção de estruturas caroço@casca, nanopartículas poliméricas e materiais multifuncionais à base de polímero e nanopartículas magnéticas.

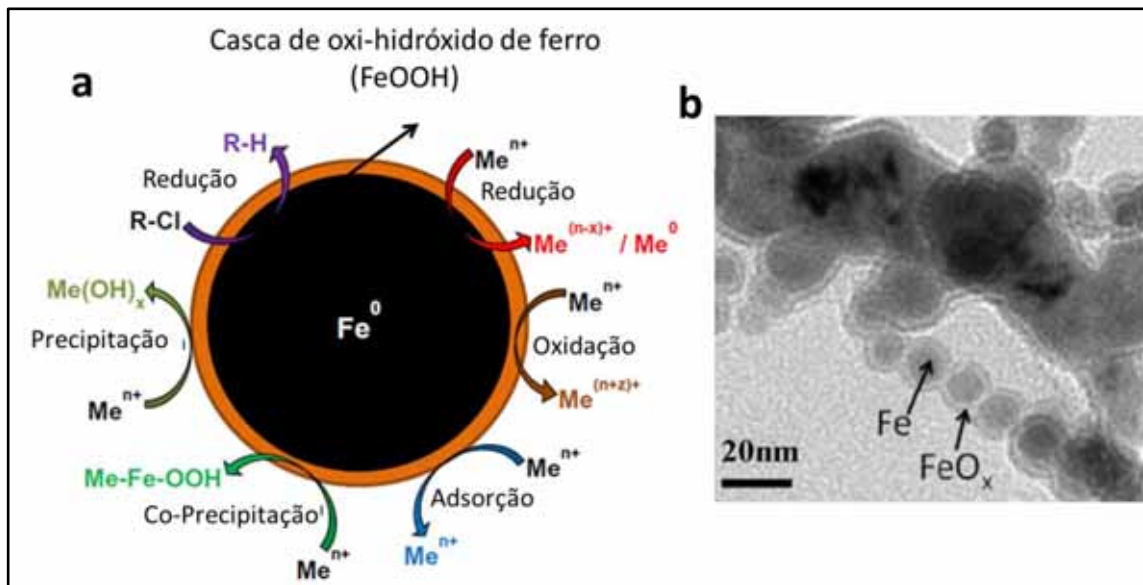
1.1. Nanopartículas de ferro metálico

Nanopartículas de ferro metálico encontram aplicações que fazem uso de suas propriedades físico-químicas e atividade catalítica, oriundas da elevada área de superfície, como exemplo tecnologias ambientais incluindo tratamento de água e efluentes⁴¹, como catalisador de baixo custo na fabricação de nanotubos/nanofibras de carbono⁴², na síntese da amônia, e em processos de desnitrificação⁴³. Outras aplicações incluem usos como absorvedor de radiação micro-ondas para aplicações em tecnologias de comunicação¹⁹. Aplicações, tais como, armazenamento de dados⁴⁴ e aplicações biomédicas como contraste de imagens de ressonância magnética (MRI) e liberação de drogas⁴⁵, são devidas à sua elevada magnetização de saturação ($218 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$) comparada aos óxidos magnéticos contendo ferro como exemplo a magnetita, Fe_3O_4 , ($92 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$).⁴⁶

Nanopartículas de ferro metálico são instáveis frente à oxidação pelo ar e podem atuar como agentes redutores, como exemplo em reações com metais e compostos organoclorados, conforme ilustrado na figura 6a. A superfície das nanopartículas de ferro metálico em contato com água e oxigênio forma uma camada de oxi-hidróxidos que passiva sua superfície e forma uma estrutura caroço@casca (figura 6b). Esses oxi-hidróxidos possuem composição não-estequiométrica e defeitos estruturais, servindo como sítios de ligação de espécies e favorecendo os processos de transferência de elétrons⁴⁷.

Por outro lado, a combinação das fases ferro metálico e uma fase de óxido bem definida e magnética, como magnetita em uma estrutura do tipo caroço@casca oferece a possibilidade de obtenção de nanopartículas com elevada magnetização de saturação e biocompatibilidade proporcionada pela casca de magnetita⁴⁶.

Figura 6. a) Estrutura caroço@casca de nanopartículas de ferro metálico e esquema de mecanismos para remoção de metais e compostos organoclorados. b) estrutura caroço@casca formada pela exposição das nanopartículas ao ar¹⁹.



Fonte: O'Carroll; et. al. (2013)⁴⁷; Yang; et. al. (2011)¹⁹. Adaptado pela autora.

O Fe metálico é um material ferromagnético, apresenta magnetização espontânea devido ao acoplamento de spins entre átomos vizinhos gerando domínios magnéticos. Caracteriza-se por uma elevada magnetização ($220 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$) e sua temperatura de Curie (temperatura em que o material se torna paramagnético), T_C , é igual a 1042 K.⁴⁸ Nanopartículas de ferro na faixa de tamanho abaixo de 20 nm são superparamagnéticas.⁵ Procedimentos levando a nanopartículas de Fe monodispersas têm sido descritos.^{1, 15, 45} Apesar disso, a preparação de nanopartículas consistindo de ferro puro é de difícil realização e frequentemente contém óxidos, carbonetos e outras impurezas.

Os métodos de geração de nanopartículas magnéticas nas fases gasosa ou sólida, usando tratamentos de alta energia aplicados em uma fonte do metal, são denominados métodos físicos.³ Os métodos realizados em solução a temperaturas moderadas são denominados métodos químicos. Dentre estes incluem a termólise ou decomposição térmica, deposição eletroquímica, método poliol, e redução com agentes redutores fortes.^{3, 15}

A obtenção de nanopartículas de ferro metálico puro pode ser obtida pela evaporação do metal em atmosfera de Ar, seguida de deposição em um substrato.⁴⁹ São métodos de evaporação do metal frequentemente empregados: vaporização a laser, vaporização térmica, arco de descarga e vaporização por plasma.³ Pelo

controle da taxa de evaporação, temperatura do substrato, pressão e composição do gás inerte (Ar ou He) o tamanho de partícula pode ser controlado na faixa de 3 nm a 100 nm. É comum nesse tipo de síntese a realização da passivação das nanopartículas pela passagem de um fluxo de gás inerte contendo uma pressão parcial de oxigênio antes da sua exposição à atmosfera.⁵⁰

Os métodos comuns de síntese química empregam como compostos precursores carbonilas metálicas, compostos organometálicos, carboxilatos metálicos, para preparação de nanopartículas. Incluem a decomposição térmica de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, onde o estado de valência do ferro é zero, e decomposição redutiva de alguns sais de ferro(II) ou redução de acetilacetato de ferro(III). São comumente empregados redutores moderados tais como, oleilamina, tri-octilfosfina, 1,2-hexadecanodiol e 1,2-dodecanodiol.^{51, 52} Ainda, tem sido relatado o emprego de atmosferas enriquecidas com gás hidrogênio. Os métodos de decomposição térmica e decomposição redutiva de sais de ferro proporcionam excelente controle sobre o tamanho e forma e permite obtenção de nanopartículas com baixa polidispersão.⁵³ Alternativamente, a polidispersão de nanopartículas nas dispersões coloidais obtidas pode ser diminuída aplicando-se métodos de seleção de tamanhos, como a precipitação fracionada, onde a adição controlada de um solvente adequado precipita as partículas maiores.⁵¹ Contudo os métodos de decomposição térmica e decomposição térmica redutiva podem apresentar baixos rendimentos, baixa capacidade de produção em massa de nanopartículas, além de empregar comumente solventes orgânicos tóxicos como éter difenílico e éter dibenzílico.

O método de deposição eletroquímica, ainda pouco explorado na fabricação de materiais nanoestruturados, tem sido empregado satisfatoriamente na fabricação de nanopartículas, nanofios e filmes finos de Fe, FePd, FeNi e Fe_3O_4 ^{43, 54, 55} com elevada cristalinidade e dimensões na faixa de 30-170 nm. Nesse método as nanopartículas são formadas a partir de uma fonte do íon metálico em solução e depositadas em um eletrodo de carbono pela aplicação de corrente. Fatores como estrutura cristalina orientação cristalográfica são controlados pelo ajuste da densidade de corrente aplicada, pH e composição da solução.⁵⁴

Outro método de redução em solução é o processo denominado polioliol, o qual tem sido empregado para a síntese de nanopartículas de metais e ligas.⁴⁶ Esse método consiste em um processo não-aquoso no qual álcoois polihídricos como

etileno glicol, trimetileno glicol, poli(etileno glicol) e etc. são usados como agente redutor e solvente. O mecanismo de redução envolve a desidratação do glicol formando o aldeído e em seguida em acetal correspondente, a qual é catalisada por OH^- , e transferência de elétrons para o íon metálico levando à formação das nanopartículas do metal.⁵⁶ A redução do ferro e o tamanho das nanopartículas são influenciados pelo tipo do glicol empregado, concentração dos precursores, razão OH^-/Fe e temperatura, sendo em alguns casos observado o desproporcionamento entre as fases de Fe metálico e Fe_3O_4 .⁵⁷

Os métodos de redução empregando os hidretos como trietilboroidreto de lítio (LiBHEt_3) e boroidreto de sódio (NaBH_4) têm sido amplamente utilizados para sintetizar nanopartículas metálicas de ferro e ligas heterometálicas (FeCo , FeCu , CoCu). A utilização do LiBHEt_3 comumente é realizada na presença do sal do metal e agentes de superfície, como ácido oleico, oleilamina e trialkilfosfinas, dissolvidos em solventes orgânicos.²³ Esses métodos podem resultar em uma mistura de fases metálicas, incluindo $\alpha\text{-Fe}$, FeB e Fe_2B . As nanopartículas de ferro metálico produzidas são pouco cristalinas, polidispersas apresentando uma faixa de tamanhos entre 10 e 200 nm.

A síntese de ferro metálico por redução com NaBH_4 tem sido extensivamente estudada em meio aquoso e em solventes como metanol, etanol, etilenoglicol e diéteres derivados de oligoetilenoglicol como dietilenoglicol dimetiléter.⁵⁸ A redução com boroidreto de íons férrico a Fe metálico é um método direto e simples, além de apresentar rendimento quantitativo, possibilidade de escalonamento para grandes quantidades, fatores estes que são atrativos para algumas aplicações práticas. As nanopartículas produzidas apresentam grande polidispersão de tamanhos e baixa cristalinidade, sendo realizado quando conveniente o tratamento térmico em atmosfera inerte para cristalização da fase metálica. Para prevenir as nanopartículas de ferro da aglomeração podem ser adicionados durante a síntese agentes de dispersão como polivinilpirrolidona (PVP) e carboximetilcelulose.^{5, 59} O método de redução com boroidreto tem sido aplicado em sistemas de microemulsão de micelas reversas para obtenção de nanopartículas metálicas com menor polidispersão.⁶⁰

1.2. Estratégias de recobrimento de nanopartículas metálicas

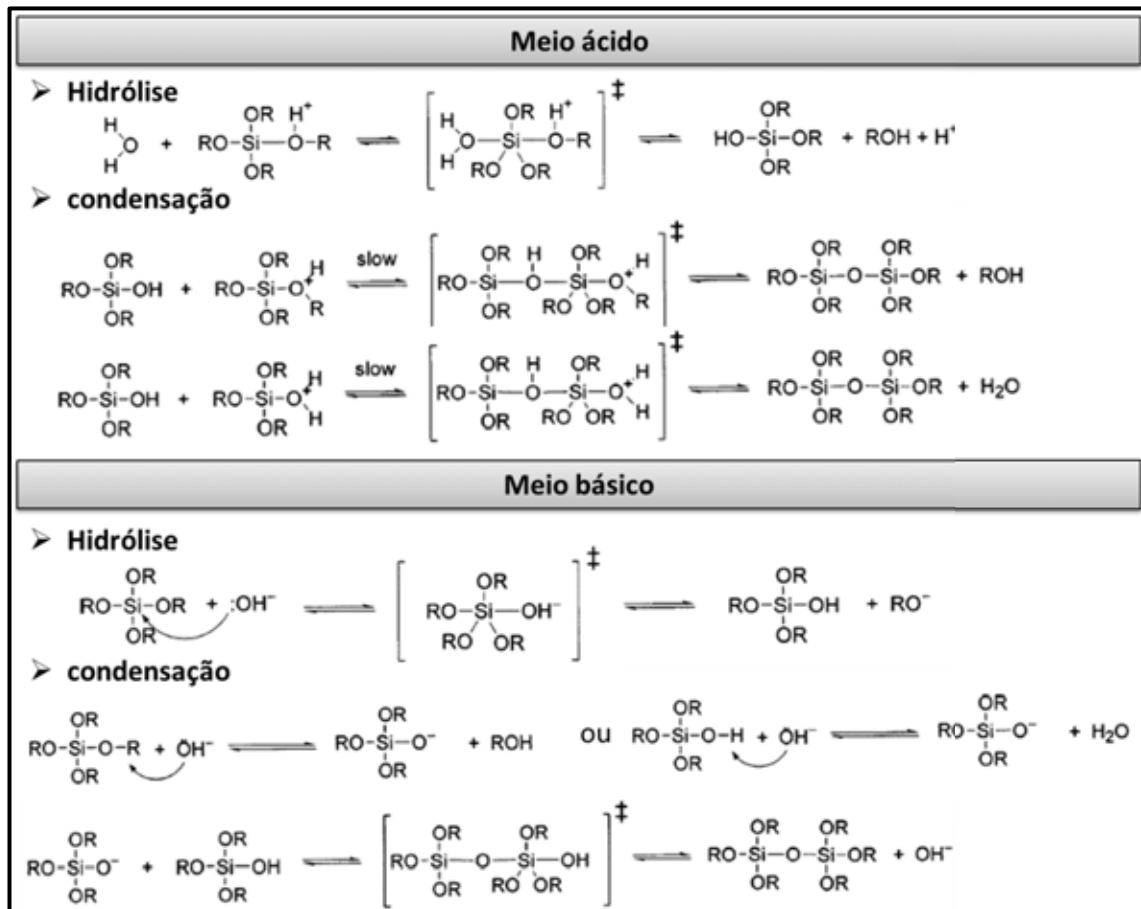
1.2.1. Recobrimento com sílica

A principal dificuldade para o uso de nanopartículas magnéticas metálicas puras surge da sua instabilidade frente à oxidação ao ar, a qual é favorecida quanto menor se torna o seu tamanho. Uma estratégia para a estabilização química de nanopartículas é a formação de estruturas caroço@casca pela deposição de materiais isolantes na superfície e que previna a reação dos átomos da superfície com o oxigênio.⁶¹ A deposição de sílica sobre nanopartículas magnéticas tem sido investigada extensivamente. O recobrimento com sílica apresenta vantagens como excepcional estabilidade das dispersões aquosas, fácil modificação de superfície, permite o controle da distância entre os caroços e das interações entre as partículas através da espessura da casca^{61, 62}.

A metodologia de recobrimento das partículas com sílica utiliza o processo sol-gel, no qual a sílica é formada *in situ* através da hidrólise e condensação do precursor alcoxissilano, o qual possui fórmula química geral $\text{Si}(\text{OR})_4$, sendo $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 ou C_3H_7 .⁶³ Na presença de água ocorre a reação de hidrólise do $\text{Si}(\text{OR})_4$, a qual pode ser catalisada por ácido ou base, levando a formação de espécies $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$, onde n é o número de grupos alcóxido substituídos (figura 7). De modo similar, a reação de condensação das espécies $\text{Si}(\text{OH})_{4-n}(\text{OR})_n$ pode ser catalisada por ambos ácido ou base levando a formação de uma rede contendo ligações Si-O-Si (figura 7).

O método sol-gel é amplamente aplicado ao recobrimento de nanopartículas de óxido de ferro, como magnetita, maghemita e hematita, onde há uma elevada afinidade da superfície do óxido pela camada de sílica que se forma. Em trabalhos prévios, o recobrimento de nanopartículas de hematita com sílica e posterior redução do óxido a ferro metálico foi descrito.⁶⁴ Nesse caso o recobrimento foi preferencialmente realizado no óxido, o qual pode se ligar facilmente à sílica através dos grupos -OH da superfície.

Figura 7. Esquemas das reações de hidrólise e condensação de alcóxissilanos em meio ácido e básico.



Fonte: Cushing; et.al. (2004)⁶³. Adaptado pela autora.

A deposição de sílica em partículas metálicas puras é desfavorecida devido a ausência de grupos -OH na superfície do metal. As tecnologias de recobrimento de nanopartículas de ferro metálico com sílica diferem pela necessidade de funcionalização prévia da superfície metálica. Tem sido demonstrado que a sílica formada na presença da superfície de ferro metálico sem modificação não adere às partículas metálicas resultando em segregação de partículas de sílica isoladas.⁶⁵ Contudo, nesse mesmo estudo, foi demonstrado que as partículas de ferro metálico (~1 µm) foram recobertas com sílica quando gelatina foi usada como agente modificador da superfície. A escolha da gelatina foi racionalizada a partir da observação que as proteínas favorecem a ligação da superfície de hematita com a sílica, e como as partículas de ferro metálico possuem uma camada fina de óxido, o comportamento poderia ser similar. Mais recentemente, o uso de precursores alcóxissilanos tais como 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES) para funcionalizar a superfície de nanopartículas de ferro tem conduzido a

excelentes resultados de recobrimento com sílica^{66, 67}. Essas estratégias de funcionalização da superfície metálica são baseadas na coordenação dos sítios metálicos dispostos na superfície⁶⁵ com grupos -NH₂, -SH e -COOH devido à reações do tipo ácido-base de Lewis.

1.2.2. Recobrimento com óxido de ferro

Nanopartículas de ferro metálico são de grande interesse em muitas aplicações tecnológicas incluindo gravação magnética⁸, fluidos magnéticos⁹, biotecnologia e biomedicina^{12, 68}, remediação ambiental⁵⁹ e catálise⁶⁹, devido as suas propriedades magnéticas, químicas e eletrônicas³. O principal inconveniente relacionado com nanopartículas de ferro metálico é sua instabilidade frente à oxidação na atmosfera ambiente. Para superar essa limitação, muitas estratégias de proteção de superfície têm sido desenvolvidas, incluindo encapsulação com carbono⁷⁰, metais nobres²²⁻²⁴ e óxidos tais como Fe₃O₄⁴⁵ e SiO₂⁶⁶. Todas essas estratégias resultam em nanopartículas magnéticas com uma estrutura caroço@casca, na qual a casca serve como uma camada de proteção. Em particular, coberturas com camadas de Fe₃O₄ são de grande interesse, pois uma cobertura magnética no topo de uma nanopartícula magnética geralmente exerce alguma influência sobre suas propriedades magnéticas.¹⁷ O comportamento ferrimagnético do óxido metálico da cobertura resulta em uma menor redução da saturação de magnetização das nanopartículas caroço@casca finais quando comparadas com o efeito de diluição magnética gerado pelo uso de materiais paramagnéticos ou diamagnéticos.^{46, 66, 70}

A produção de nanopartículas de ferro metálico e passivação via oxidação de superfície resultando em uma camada de óxido de ferro tem sido investigada por um número de autores através de diferentes rotas sintéticas. Dentre as abordagens típicas estão a evaporação do ferro para formar nanopartículas seguida pela posterior oxidação na presença de oxigênio^{50, 71}, spray pirólise de chama^{72, 73} e métodos em solução como decomposição térmica de compostos de coordenação de ferro em solventes de alto ponto de ebulição^{21, 45, 53, 68}, solvotermal^{74, 75} e método do poliol⁵⁷. Pelo controle da estrutura e composição da camada de óxido as propriedades magnéticas das partículas caroço@casca resultantes podem ser ajustadas através do controle das dimensões do caroço e da casca, o que controla

seletivamente as propriedades das nanopartículas caroço@casca para as aplicações desejadas.

No presente estudo, a passivação de nanopartículas de ferro metálico com uma cobertura de óxido de ferro de composição bem definida foi descrita. O principal objetivo foi obter uma rota sintética para produzir uma camada de óxido de ferro com alta cristalinidade para proteger os caroços de ferro mais eficientemente, uma vez que óxidos não-cristalinos podem não proteger o ferro metálico da oxidação profunda.⁴⁵ Para esse propósito, a passivação de nanopartículas de ferro metálico pré-sintetizadas foi realizada pelo aquecimento da amostra a temperatura de refluxo nos solventes di-, tri-, e tetraetilenoglicol, levando a formação de uma camada cristalina de Fe_3O_4 , então resultando em nanopartículas com propriedades magnéticas intermediárias entre o ferro metálico e o óxido de ferro. Esta abordagem proporciona novos conhecimentos para o desenvolvimento de nanocompósitos com estrutura caroço@casca como metal@óxido metálico.

1.3. Nanogéis de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM)

Nas últimas décadas tem-se observado centenas de publicações envolvendo poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM), seja como homopolímero ou como constituinte de copolímeros, géis, micro- e nanogéis e recobrimento de superfícies. Esse interesse é devido ao comportamento de solubilidade dependente da temperatura, o qual foi primeiro descrito por Heskisn e Guillet em 1968.⁷⁶ O uso de géis PNIPAM como um biomaterial foi proposto pela primeira vez por Hoffman *et al.* em 1986 para liberação de vitamina B12 e mioglobina.⁷⁷ Atualmente, PNIPAM encontra-se dentre os polímeros termossensíveis sintéticos mais investigados.

Micro- e nanogéis são partículas poliméricas com a capacidade de formação de coloides. Estas possuem propriedades em comum com polímeros solúveis em água, macrogéis intumescidos (em meio aquoso) e partículas de látex insolúveis em água.⁷⁸ As propriedades dos nanogéis dependem do balanço das interações polímero-polímero versus polímero-água. Similar aos géis macroscópicos, os nanogéis coloidais são caracterizados pelo grau de intumescimento, pela densidade de reticulação e pela cinética de intumescimento e retração. Análogo aos coloides poliméricos hidrofóbicos, nanogéis poliméricos podem ser preparados para originar partículas com estreita distribuição de tamanhos, as quais podem ser caracterizadas

por técnicas comumente utilizadas para caracterização de coloides como espalhamento de luz, reologia e microscopia eletrônica. Ainda, a estabilidade coloidal das dispersões de nanogéis é influenciada por diversos fatores como força iônica e adição de flocculantes.⁷⁹

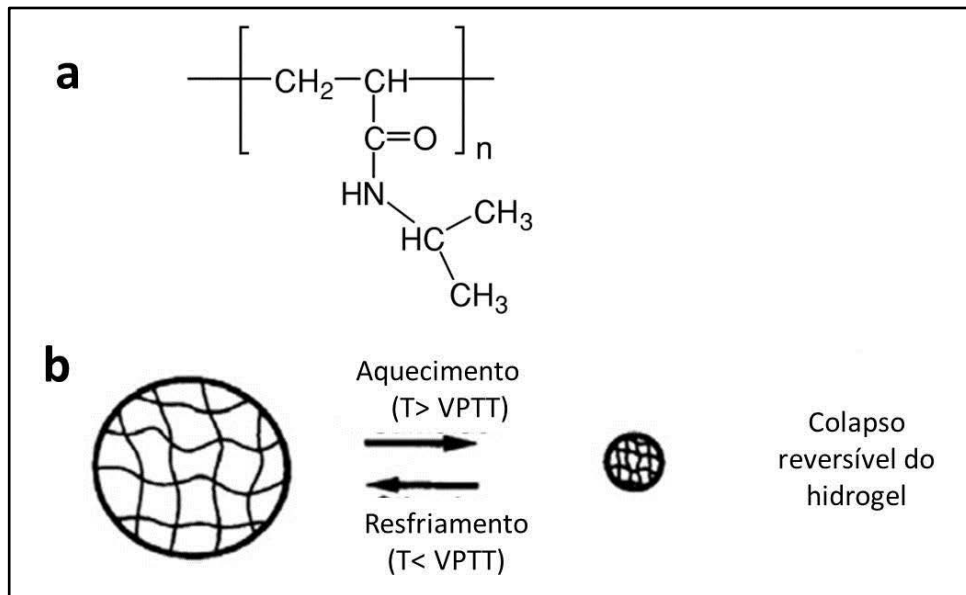
Os géis poliméricos sensíveis à temperatura são a classe de polímeros estímulo-responsivos mais extensivamente estudada no campo da obtenção de sistemas para liberação controlada de drogas.⁸⁰ Nesses sistemas a solubilidade do polímero em água depende da temperatura. Isto é, o grau de intumescimento do polímero muda drasticamente conforme a temperatura aumenta. O gel pode sofrer agregação acima de uma temperatura definida, chamada temperatura crítica de solubilidade inferior (LCST – *lower critical solution temperature*). A força motriz para o processo de agregação é a entropia (S) da solução do polímero ser menor que do sistema bifásico polímero-água (ΔS negativo).⁸¹ A redução da entropia do sistema se torna importante com o aumento da temperatura e favorece a tendência de agregação do polímero.³⁸ A entalpia exotérmica (ΔH negativo) é influenciada pelas ligações de hidrogênio formadas pelos grupos polares do polímero e as moléculas de água, sendo a causa inicial da dissolução. Com o aumento da temperatura o termo entálpico sofre pouca variação e o termo entrópico se torna dominante. Desta forma, a energia livre de solução se torna positiva ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) sendo mais favorável a separação de fases.⁸⁰

Uma vez que a LCST é alcançada, as cadeias do polímero colapsam e se agregam, aumentando o espalhamento da luz na dispersão e causando turbidez.³⁸ O ponto de turbidez é seguido pelo aparecimento de duas fases, uma composta pelo gel colapsado, o qual expeliu a maior parte da água associada às cadeias do polímero, e a outra que compreende o meio aquoso propriamente dito. Este processo é que motiva a aplicação dos géis termossensíveis em sistemas de liberação de drogas.

Quanto à composição química, a campo de estudos dos géis termorresponsivos tem sido dominado pelas poli(N-alkilacrilamidas), sendo a poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) um dos compostos mais proeminentes e investigados.^{81, 82} A estrutura molecular da PNIPAM é esquematizada na figura 8a. O polímero PNIPAM mostra uma LCST bem definida, próxima de 32 °C, a qual pode ser deslocada para temperaturas próximas à do corpo humano pela presença de co-

monômeros iônicos bem como pela formulação dos géis de PNIPAM com sais⁸³ ou surfactantes⁸⁴. O grupo isopropila na cadeia lateral carregado por cada unidade monomérica de PNIPAM confere um pequeno caráter hidrofóbico e é responsável pela atividade do polímero e interação com surfactantes.⁸⁵

Figura 8. a) Estrutura química da poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM). b) Representação esquemática da transição *coil-to-globule* de uma nanopartícula de PNIPAM.

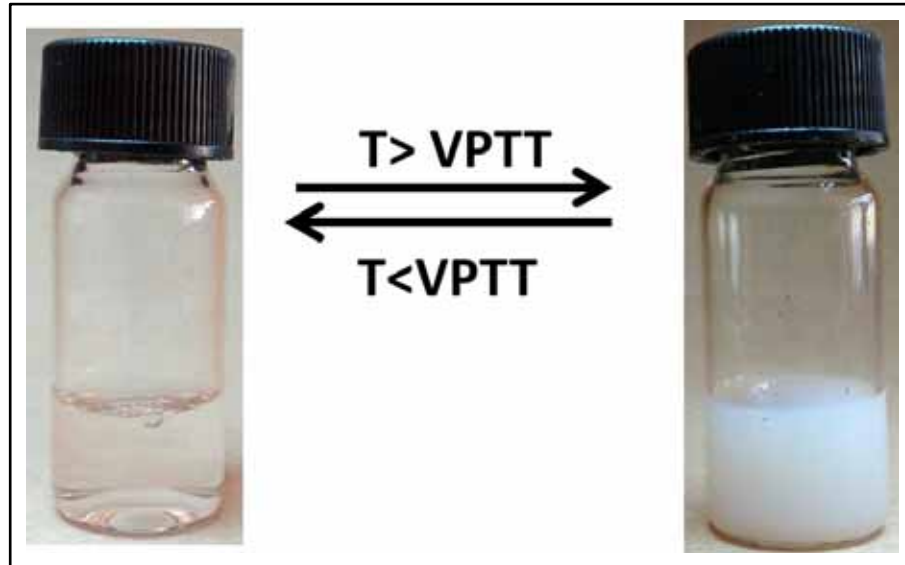


Fonte: Hoffman (2014)⁸⁶. Adaptado pela autora.

Nanogéis contendo segmentos de PNIPAM incluídos em sua rede polimérica apresentam comportamento de intumescimento-desintumescimento dependente da temperatura. Isto se deve ao fato do PNIPAM possuir uma temperatura crítica de solubilidade. Com o aquecimento, estes nanogéis encolhem pela expulsão de água do seu interior sob uma faixa estreita de temperatura. A temperatura na qual esse fenômeno acontece é chamada de temperatura de transição de volume (VPTT, do inglês *volume phase transition temperature*) e é similar à LCST para os polímeros lineares.^{87, 88}

A transição de volume de uma partícula de nanogél é representada esquematicamente na figura 8b e a figura 9 ilustra a mudança no aspecto macroscópico de uma dispersão de nanogéis de PNIPAM provocada pela transição de volume. Abaixo da VPTT os nanogéis de PNIPAM encontram-se no estado de completo intumescimento e acima da VPTT as partículas agregam devido ao colapso da rede polimérica, provocando o intenso espalhamento da luz observado pelo aparecimento de intensa turbidez na amostra.⁷⁸

Figura 9. Dispersões aquosas de nanopartículas de PNIPAM em temperaturas abaixo e acima da VPTT.



Fonte: Elaborado pela autora.

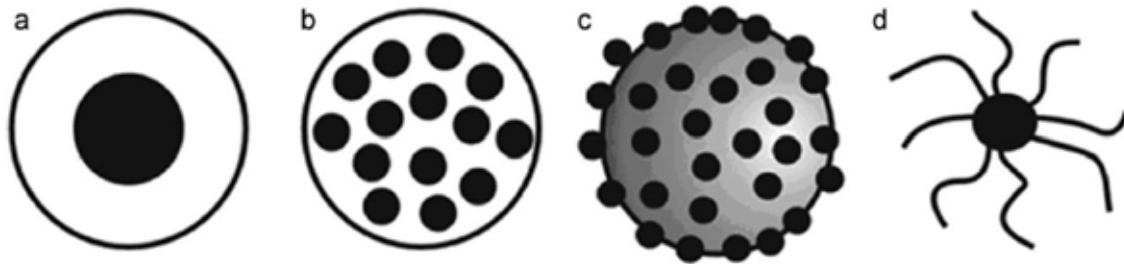
Nanogéis de PNIPAM são frequentemente preparados por polimerização por precipitação livre de surfactante, ou seja, não são adicionados surfactantes no processo. Nesse caso o monômero é solúvel em água, contudo o polímero é insolúvel na faixa de temperatura geralmente utilizada, proporcionando o crescimento de nanopartículas.⁸⁸

1.4. Nanocompósitos à base de PNIPAM e nanopartículas de magnetita

A tendência de nanopartículas metálicas em formar agregados pode ser superada pela utilização de sistemas carreadores coloidais como nanopartículas poliméricas, dendrímeros e microgéis. Esses sistemas funcionam como suportes físicos para as nanopartículas metálicas evitando que estas sofram agregação.²⁷

Os métodos típicos que têm sido desenvolvidos para a preparação de materiais compósitos polímero-magnéticos incluem a modificação direta de nanopartículas de óxido de ferro com polímeros, polimerização controlada iniciada na superfície, derivatização com sílica/polímero, alta organização e métodos de polimerização heterogênea.^{28, 89} Esses métodos proporcionam compósitos poliméricos-magnéticos com diferentes morfologias, conforme ilustrado na figura 10.

Figura 10. Diferentes morfologias de nanocompósitos poliméricos contendo nanopartículas magnéticas. a) caroço@casca; b) múltiplos caroços ou embutida; c) tipo “amora” ou heterocoagulada; d) tipo “escova” (*brush*).



Fonte: Oh (2011)⁸⁹.

Estas morfologias incluem (a) estruturas caroço@casca, sendo o caroço composto por nanopartícula ou clusters de nanopartículas magnéticas; (b) estruturas de múltiplos caroços ou embutida, onde diversas nanopartículas magnéticas são dispersas homogeneamente na matriz polimérica da partícula de nanogel; (c) estrutura tipo “amora” ou heterocoagulada, na qual partículas magnéticas são localizadas na superfície de uma partícula de polímero (caroço); e (d) estrutura tipo “escova”, na qual cadeias poliméricas não-reticuladas são ligadas à superfície das nanopartículas magnéticas (caroço).⁸⁹

A preparação de nanocompósitos de PNIPAM e nanopartículas magnéticas pode ser realizada por métodos de polimerização interfacial, nos quais a superfície das nanopartículas de óxido de ferro é funcionalizada com grupos vinílicos, que servirão de pontos de iniciação de cadeias poliméricas. A polimerização pode ser conduzida por métodos de polimerização em nanoemulsão ou por precipitação livre de surfactante, resultando em estruturas caroço@casca, onde a casca é composta por uma rede polimérica reticulada. Em métodos de polimerização em nanoemulsão as gotas são polimerizadas diretamente e, uma vez que ocorre uma mistura das nanopartículas magnéticas e monômeros no seu interior, estas podem resultar em nanocompósitos com morfologia de múltiplos caroços embutidos. A adição das nanopartículas magnéticas após o preparo da emulsão pode levar a formação de estruturas heterocoaguladas ou tipo “amora”.^{28, 29}

Atualmente métodos de polimerização controlados, como exemplo, a polimerização radicalar por transferência de átomos (ATRP), têm sido empregados com sucesso para polimerização na superfície de nanopartículas resultando em

estruturas tipo “escova”. Nesses métodos as espécies iniciadoras são imobilizadas na superfície das nanopartículas, permitindo o crescimento controlado das cadeias poliméricas.⁹⁰

Alternativamente, as nanopartículas metálicas ou de óxido de ferro podem ser sintetizadas no interior dos nanogéis. Deste modo esses sistemas agem como “nanoreatores” uma vez que promovem a síntese e imobilização da partícula metálica no interior da rede polimérica levando à formação de nanocompósitos contendo múltiplos caroços embutidos.²⁷ Os métodos consistem em intumescer os nanogéis em uma solução dos íons do metal e em seguida adicionar ao meio uma solução do agente redutor ou para precipitação da fase desejada, como exemplo o boroidreto para formação de nanopartículas metálicas e hidróxido de sódio ou hidrazina para formação de nanopartículas de óxidos.⁹¹

Nanocompósitos de PNIPAM e nanopartículas de óxido de ferro possuem grande potencial para aplicações biomédicas incluindo hipertermia, liberação de fármacos, separação e imobilização de proteínas, etc. Esses sistemas combinam as propriedades de solubilidade do polímero e as propriedades magnéticas dos óxidos de ferro.³⁶ O desenvolvimento desses materiais compósitos inclui o controle de características como tamanho e dispersão das partículas, introdução de funcionalidades químicas na superfície, controle da VPTT e da capacidade de intumescimento do polímero.⁸⁹

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização de nanoestruturas Fe@SiO₂ e Fe@Fe₃O₄ e de nanocompósitos Fe₃O₄@PNIPAM visando o controle da composição, morfologia e comportamento termossensível aplicando-se diversas variáveis de síntese.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Síntese e caracterização de nanopartículas de ferro metálico pelo método de redução com boroidreto em função do meio reacional e da presença de agentes de superfície;
- ii. Preparação e caracterização de estruturas caroço@casca, empregando-se nanopartículas de ferro metálico como caroços e sílica como casca, através do método sol-gel;
- iii. Preparação e caracterização de estruturas caroço@casca, empregando-se nanopartículas de ferro metálico como caroços e magnetita como casca, através do método de passivação com solvente glicol;
- iv. Preparação e caracterização de nanopartículas poliméricas controles à base de PNIPAM e nanopartículas poliméricas caroço@casca à base de PNIPAM@PEG através do método de polimerização por precipitação livre de surfactante
- v. Preparação e caracterização de nanocompósitos à base de PNIPAM e nanopartículas de óxido de ferro ou ferro@óxido de ferro e obtenção de estruturas caroço@casca através da enxertia de PEG, utilizando-se o método de polimerização por precipitação livre de surfactante.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Nos procedimentos descritos nesse trabalho foram utilizados os reagentes listados na Tabela 1.

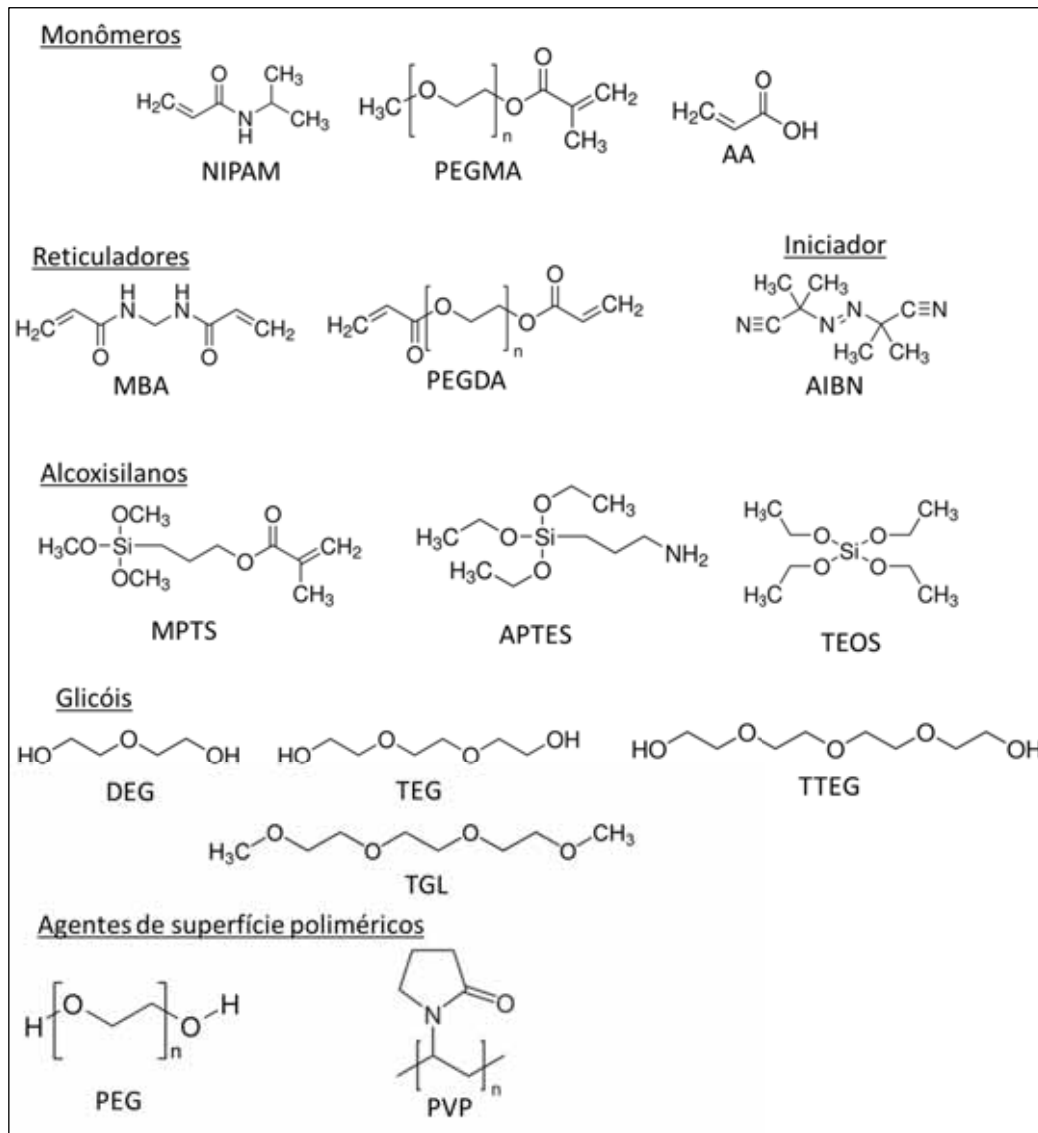
Tabela 1. Reagentes utilizados.

Reagente	Notação	Pureza	Marca
2,2'-Azobis(2-metilproprionitrila)	AIBN	0,2 mol·L ⁻¹ em tolueno	Aldrich
3-Aminopropiltriétoxissilano	APTES	98%	Sigma
3-Metacriloxipropiltrimetoxissilano	MPTS	98%	Sigma
Acetil acetato de ferro(II)	Fe(acac) ₂	99,9%	Aldrich
Acetilacetato de ferro(III)	Fe(acac) ₃	99,9%	Aldrich
Acetonitrila	-	99,8%	Sigma
Ácido acrílico	AA	90%	Alfa Aesar
Boroidreto de sódio	NaBH ₄	96%	Fluka
Cloreto de ferro(II) tetra-hidratado	FeCl ₂ ·6H ₂ O	98%	Sigma
Dietilenoglicol	DEG	99%	Sigma
Etanol absoluto	-	anidro	JT Baker
Etilenoglicol	EG	99%	Merck
Hidróxido de amônio	-	29%	Alfa Aesar
N,N'-metilenobisacrilamida	MBA	99%	Sigma-Aldrich
N-isopropilacrilamida	NIPAM	97%	Aldrich
Persulfato de amônio	APS	AR	Malinckrodt
Poli(etileno glicol) diacrilato (Mn = 700 kg·mol ⁻¹)	PEGDA	-	Aldrich
Poli(etileno glicol) metil éter metacrilato (Mn = 950 g·mol ⁻¹)	PEGMA	-	Aldrich
Poli(etileno glicol) Mn = 4 kg·mol ⁻¹	PEG4000	-	Sigma
Poli(etileno glicol) Mn = 8 kg·mol ⁻¹	PEG8000	-	Sigma
Polivinilpirrolidona Mn = 10 kg·mol ⁻¹	PVP10000	-	Sigma
Tetraetilenoglicol	TTEG	99%	Sigma
Tetraetilortossilicato	TEOS	98%	Aldrich
Trietilenoglicol	TEG	-	Sigma
Trietilenoglicol dimetil éter (triglisma)	TGL	-	Alfa Aesar

Fonte: Elaborado pela autora

O monômero N-isopropilacrilamida foi recristalizado duas vezes em hexano e o monômero poli(etileno glicol) metiléter metacrilato foi passado por coluna cromatográfica de alumina básica antes de ser utilizado nas reações.^{92, 93} Os demais reagentes listados foram utilizados sem purificação prévia. A figura 11 mostra as fórmulas estruturais dos reagentes orgânicos utilizados.

Figura 11. Fórmulas estruturais dos reagentes orgânicos utilizados, agrupados por classes, listados na tabela 1.



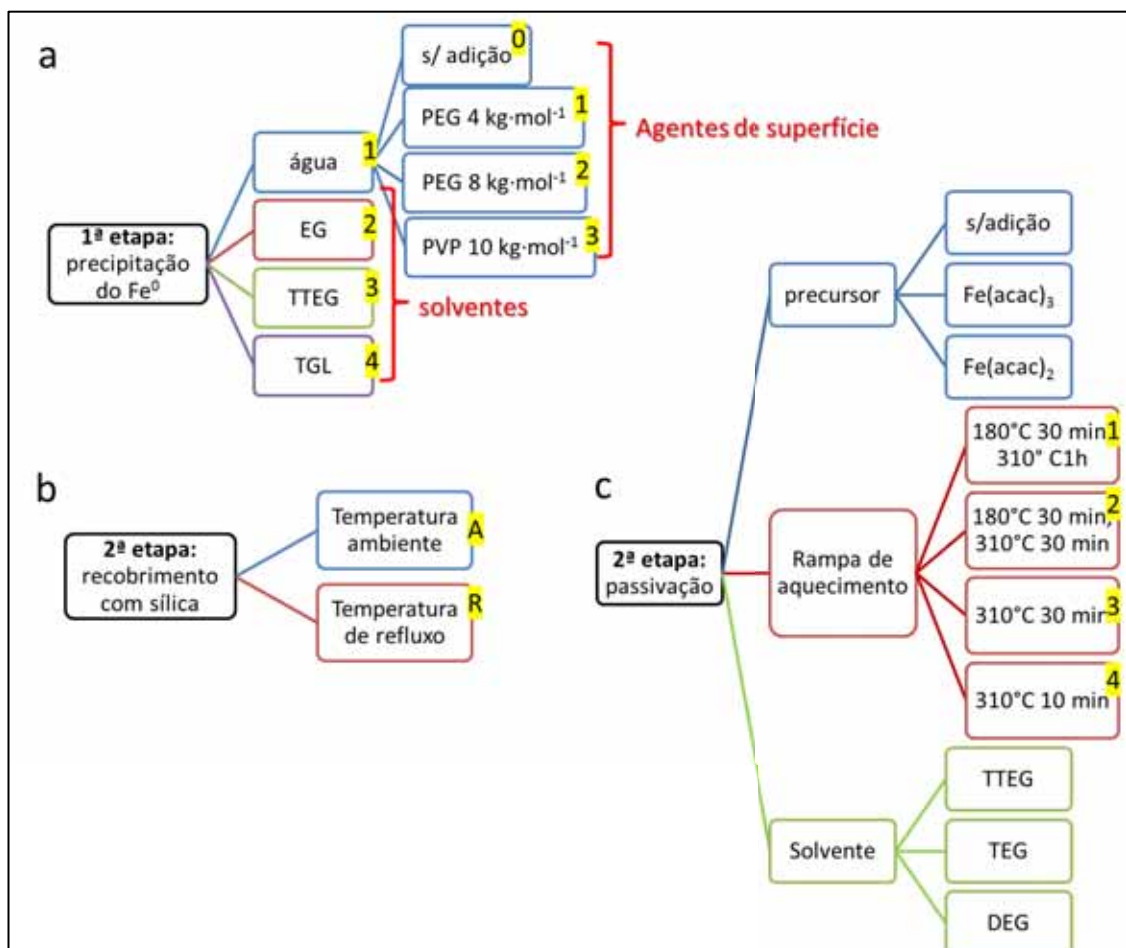
Fonte: Elaborado pela autora.

3.2. Obtenção de nanopartículas de ferro metálico e estratégias de recobrimento

Nanopartículas de ferro metálico foram sintetizadas empregando-se o método de redução de íons Fe^{2+} com boroidreto.⁵⁸ Nessa etapa inicial as variáveis de síntese investigadas foram: i) solvente e; ii) o emprego de agentes de superfície PEG e PVP no tamanho e forma das nanopartículas obtidas. Devido à alta reatividade da fase Fe^0 presente nos materiais sintetizados, foi necessário o desenvolvimento de estratégias de recobrimento das partículas iniciais, gerando materiais compósitos mais estáveis frente à manipulação em condições atmosféricas normais e em etapas reacionais posteriores. Nessa segunda etapa, foram

empregadas duas estratégias de recobrimento, investigadas de forma independente: i) recobrimento com sílica; ii) passivação com óxido de ferro. Na etapa de recobrimento com sílica a variável investigada foi a temperatura. Na etapa de passivação as variáveis investigadas foram adição de precursor de ferro, rampa de aquecimento e comprimento da cadeia do solvente glicol. Os processos envolvidos na síntese e recobrimentos de nanopartículas produzidas estão resumidos na figura 12.

Figura 12. Fluxogramas relacionando as variáveis de síntese empregadas nas etapas de redução e recobrimento: a) primeira etapa, precipitação das nanopartículas de ferro metálico; b) segunda etapa, recobrimento com sílica ou c) segunda etapa, passivação.



Fonte: Elaborado pela autora.

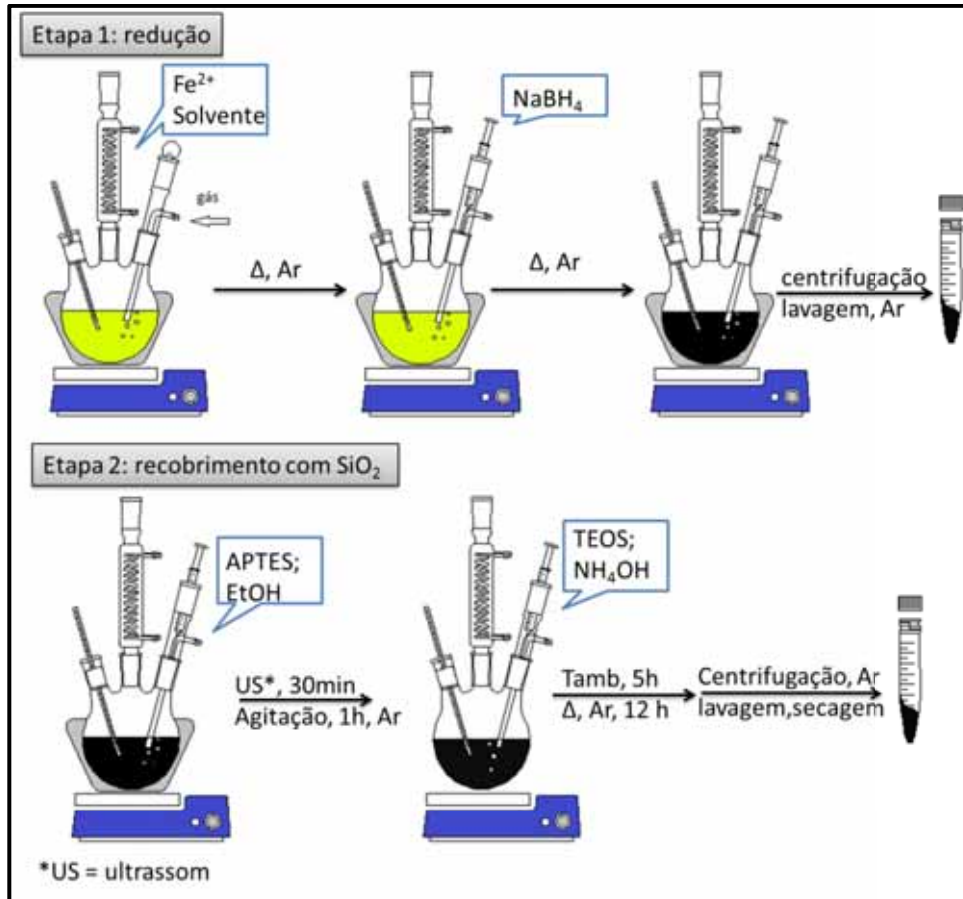
3.2.1. Síntese de nanopartículas de ferro metálico recobertas com sílica

O aparato utilizado para a síntese consiste em um sistema de aquecimento com agitação magnética contendo um balão de três bocas conectado a condensador, a um septo para entrada de gás e termopar a outro septo para adição de reagentes (figura 13). Os solventes utilizados foram previamente purgados empregando-se banho de ultrassom para auxílio na remoção de gases dissolvidos seguida de aborbulhamento com gás Ar, sendo o ciclo de ultrassom-aborbulhamento repetido duas vezes. Em um procedimento típico foram adicionados 4 mmol (0,8 g) de cloreto de ferro(II) tetra-hidratado dissolvidos em 40 mL de solvente purgado com gás Ar e o sistema foi purgado por 30 min com Ar. As sínteses realizadas em água e EG foram conduzidas à temperatura ambiente, enquanto que as sínteses realizadas em TTEG e TGL foram aquecidas a 140 °C. Após a temperatura requerida ser atingida, foram injetados 12 mmol (0,47 g) de boroidreto de sódio disperso em 2 mL de TGL. O meio reacional foi mantido sob agitação vigorosa por tempos predeterminados que variaram de 1h a 5h, conforme descrito na tabela 2. O sólido magnético obtido foi separado com imã ou por centrifugação a 10000 rpm nas ocasiões onde as partículas obtidas eram coloidais e lavado três vezes com uma mistura de etanol:água (50:50) purgada com gás Ar, seguida por lavagem com etanol absoluto duas vezes.

O recobrimento com sílica foi adaptado de Zhu *et al.*⁶². Na segunda etapa as partículas recém-preparadas foram dispersas em 40 mL de etanol absoluto purgado com gás Ar contendo 30 µL de APTES. A suspensão foi submetida a ultrassom de sonda de 5 mm por 30 min em banho de gelo. A suspensão foi transferida para um balão de três bocas e foi mantida sob agitação por 1 h à temperatura ambiente sob fluxo de Ar. Em seguida foram adicionados à suspensão 0,12 mL de TEOS e 0,8 mL de hidróxido de amônio e a reação procedeu por mais 5 h à temperatura ambiente. Em algumas sínteses após 4 h de reação à temperatura ambiente, o sistema foi aquecido a refluxo (ca. 70 °C) por um período de 12 h. As partículas foram separadas com um imã, lavadas duas vezes com etanol absoluto, uma vez com acetona e secas sob vácuo. A tabela 2 relaciona as amostras produzidas nesta etapa e as condições de síntese empregadas. A nomenclatura das amostras é racionalizada pela fórmula Fe(solvente)@SiO₂, sendo o solvente utilizado na

preparação das partículas precursora indicado por números: 10 = água sem adição de agente de superfície; 2 = EG; 3 = TTEG; 4 = TGL.

Figura 13. Representação esquemática das etapas de síntese e do aparato experimental utilizado na preparação de nanopartículas de ferro metálico e do recobrimento com sílica.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 2. Condições de síntese das amostras de ferro recobertas com sílica.

^a Amostra	Etapa 1: redução			Etapa 2: recobrimento com SiO_2		
	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Precursor do recobrimento	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Fe10@ SiO_2 -A	Água	Tamb	1	APTES; TEOS	Tamb	5
Fe3@ SiO_2 -A	TTEG	140	2	APTES; TEOS	Tamb	5
Fe2@ SiO_2 -A	EG	Tamb	1	APTES; TEOS	Tamb	5
Fe2@ SiO_2 -R ^a	EG	Tamb	1	APTES; TEOS	70 ^b	12
Fe3@ SiO_2 -R	TTEG	140	2	APTES; TEOS	70 ^b	12
Fe10@ SiO_2 -R	Água	Tamb	1	APTES; TEOS	70 ^b	12
Fe4-5h@ SiO_2 -R	TGL	140	5	APTES; TEOS	70 ^b	12

^a As letras no final do nome da amostra indicam a temperatura usada na etapa de recobrimento com sílica: A= temperatura ambiente; R= temperatura de refluxo.

^b Aquecimento iniciado após 4 h de agitação à temperatura ambiente.

Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.2. Síntese de nanopartículas de ferro metálico passivadas

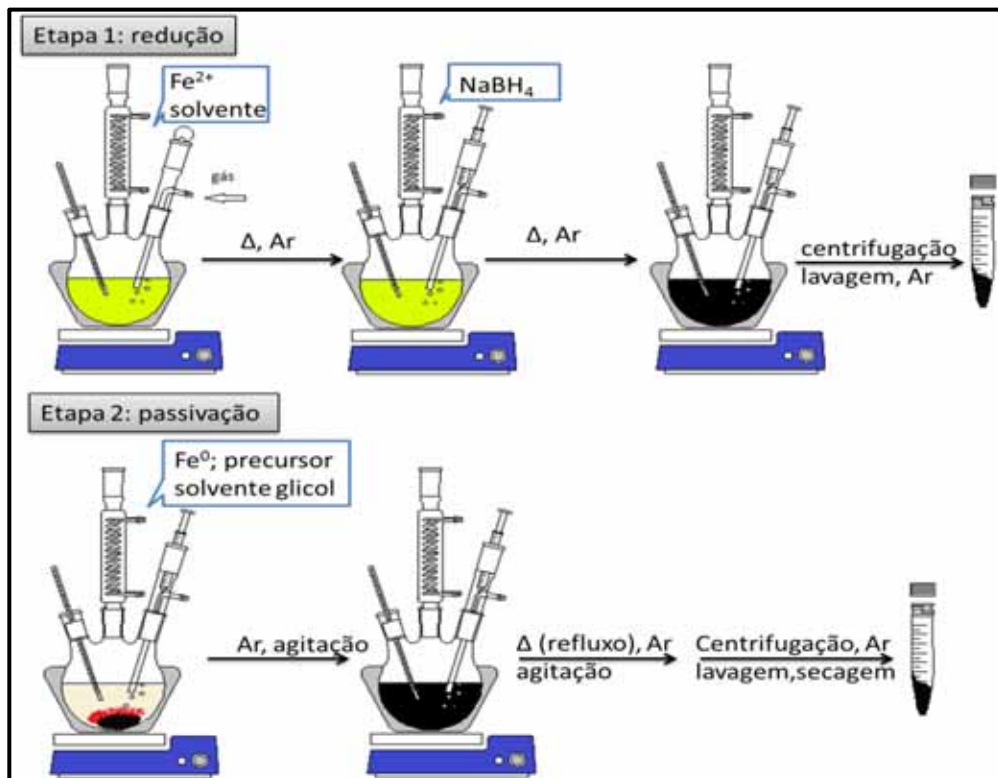
Uma metodologia para passivação da superfície das partículas de ferro metálico com uma camada de magnetita foi desenvolvida, baseada no procedimento de Cai e Wan⁹⁴ para produção de nanopartículas do óxido de ferro, sendo descrita a seguir. Na primeira etapa, nanopartículas de ferro metálico precursoras foram sintetizadas conforme descrito na seção 3.2.1. Em um balão de três bocas, 4 mmol de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 40 mL de solvente, sendo empregados água, TTEG ou TGL. Nas sínteses realizadas em meio aquoso foram adicionados 1 g de agente de superfície na solução de íons Fe^{2+} , sendo utilizados PEG ($M_n=4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $8 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) e PVP ($M_w=10 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) e também foram realizadas sínteses sem adição do polímero. Após a purga do meio reacional com Ar por 30 min, foram injetados 12 mmol de boroidreto de sódio disperso em 2 mL de TGL. Nas sínteses realizadas em TTEG e em TGL a adição do redutor foi realizada a 140 °C. A reação procedeu por períodos que variaram de 1 a 5 h dependendo do meio reacional empregado e as condições reacionais e amostras obtidas são relacionadas na tabela 3.

Na segunda etapa as partículas recém-preparadas foram separadas com auxílio de imã ou por centrifugação, lavadas com acetona purgada três vezes e dispersas em 20 mL de TTEG, TEG ou DEG. A dispersão foi transferida para um balão de três bocas conectado a um condensador, entrada de gás Ar, termopar e sistema de aquecimento com agitação. Em algumas sínteses foram adicionados à mistura reacional uma quantidade determinada de precursor $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ou $\text{Fe}(\text{acac})_2$, conforme descrito na tabela 3. Após purga com gás Ar por 30 min, a mistura reacional foi aquecida até 120 °C e o fluxo de gás aumentado por um período de 10 min, visando o arraste da acetona residual. Em seguida o aquecimento procede até 180 °C com taxa de aquecimento igual $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ por 30 min e depois a refluxo com taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ pelos tempos determinados 10 min, 30 min ou 1 h. Em algumas sínteses a rampa de aquecimento até 180 °C foi eliminada e a mistura reacional foi aquecida diretamente a refluxo. As temperaturas de refluxo para os solventes utilizados foram 310 °C, 280 °C e 245 °C para TTEG, TEG e DEG, respectivamente. Após o término da reação a mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente. As partículas foram sedimentadas com acetona e lavadas com mistura de água/etanol (50:50), lavadas com acetona duas vezes e secas a vácuo.

Foi ainda realizada uma síntese controle, sem a adição de nanopartículas metálicas precursoras, sendo adicionados apenas 4 mmol do precursor $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e 40 mL de TTEG e utilizando programa de aquecimento $180\text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ por 30 min e $310\text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ por 30 min.

As variáveis de síntese estudadas nessa etapa foram: a influência da adição do precursor de ferro, o tempo de refluxo, o tipo solvente glicol empregado na passivação e o tipo de nanopartícula de ferro metálico precursora. A tabela 3 relaciona as amostras obtidas e as condições de síntese empregadas. A figura 14 mostra a representação esquemática do processo de síntese empregado na preparação das nanopartículas passivadas. A nomenclatura das amostras é racionalizada pela fórmula $\text{Fe}(\text{solvente})@\text{Fe}_3\text{O}_4$, sendo o solvente utilizado na preparação das partículas precursora indicado por números: 10 = água sem adição de agente de superfície; 11 = solução aquosa de PEG 4 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$; 12 = solução aquosa de PEG 8 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$; 13 = solução aquosa de PVP 10 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$; 2 = EG; 3 = TTEG; 4 = TGL.

Figura 14. Representação esquemática das etapas de síntese de nanopartículas de ferro metálico e passivação.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 3. Condições reacionais das amostras de ferro passivadas.

Amostra ^a	Etapa 1: redução				Etapa 2: passivação			
	Solvente	Agente de superfície	Temperatura	Temp o	Solvente	Precursor (quantidade)	Programa de aquecimento	
Fe10@Fe ₃ O ₄ -2	água	-	Tamb	1 h	TTEG	-	180 °C, 30min; 310 °C, 30 min	
Fe10@Fe ₃ O ₄ -Fe(III)-1	água	-	Tamb	1 h	TTEG	Fe(acac) ₃ (2 mmol)	180 °C, 30min; 310 °C, 1h	
Fe10@Fe ₃ O ₄ -Fe(II)-1	água	-	Tamb	1 h	TTEG	Fe(acac) ₂ (2 mmol)	180 °C, 30min; 310 °C, 1h	
Fe11@Fe ₃ O ₄ -Fe(II)-2	água	PEG4kg·mol ⁻¹	Tamb	1 h	TTEG	Fe(acac) ₂ (1 mmol)	180 °C, 30min; 310 °C, 30min	
Fe12@Fe ₃ O ₄ -2	água	PEG8kg·mol ⁻¹	Tamb	1 h	TTEG	-	180 °C, 30min; 310 °C, 30min	
Fe12@Fe ₃ O ₄ -4	água	PEG8kg·mol ⁻¹	Tamb	1 h	TTEG	-	310 °C, 10 min	
Fe11@Fe ₃ O ₄ -4	água	PEG4kg·mol ⁻¹	Tamb	1 h	TTEG	-	310 °C, 10 min	
Fe12@Fe ₃ O ₄ -3	água	PEG8kg·mol ⁻¹	Tamb	1 h	TTEG	-	310 °C, 30 min	
Fe11@Fe ₃ O ₄ -tteg	água	PEG4kg·mol ⁻¹	Tamb	1 h	TTEG	-	310 °C, 30 min	
Fe11@Fe ₃ O ₄ -teg	água	PEG4kg·mol ⁻¹	Tamb	1 h	TEG	-	280 °C, 30 min	
Fe11@Fe ₃ O ₄ -deg	água	PEG4kg·mol ⁻¹	Tamb	1 h	DEG	-	245 °C, 30 min	
Fe13@Fe ₃ O ₄ -tteg	água	PVP10kg·mol ⁻¹	Tamb	1 h	TTEG	-	310 °C, 30 min	
Fe13@Fe ₃ O ₄ -teg	água	PVP10kg·mol ⁻¹	Tamb	1 h	TEG	-	280 °C, 30 min	
Fe13@Fe ₃ O ₄ -deg	água	PVP10kg·mol ⁻¹	Tamb	1 h	DEG	-	245 °C, 30 min	
Fe3@Fe ₃ O ₄ -1	TTEG	-	140 °C	2 h	TTEG	-	180 °C, 30min; 310 °C, 1h	
Fe3@Fe ₃ O ₄ -4	TTEG	-	180 °C	1 h	TTEG	-	310 °C, 10 min	
Fe4-1h@Fe ₃ O ₄ -4	TGL	-	140 °C	1 h	TTEG	-	310 °C, 1h	
Fe4-3h@Fe ₃ O ₄ -4	TGL	-	140 °C	3 h	TTEG	-	310 °C, 10 min	
Fe4-5h@Fe ₃ O ₄ -tteg	TGL	-	140 °C	5 h	TTEG	-	310 °C, 30 min	
Fe4-5h@Fe ₃ O ₄ -teg	TGL	-	140 °C	5 h	TEG	-	280 °C, 30 min	
Fe4-5h@Fe ₃ O ₄ -deg	TGL	-	140 °C	5 h	DEG	-	245 °C, 30 min	
Fe ₃ O ₄ -controle	-	-	-	-	TTEG	Fe(acac) ₃ (4 mmol)	180 °C, 30min; 310 °C, 30min	

^a Amostras onde o solvente usado na etapa 2 não está indicado no nome foram passivadas em TTEG.

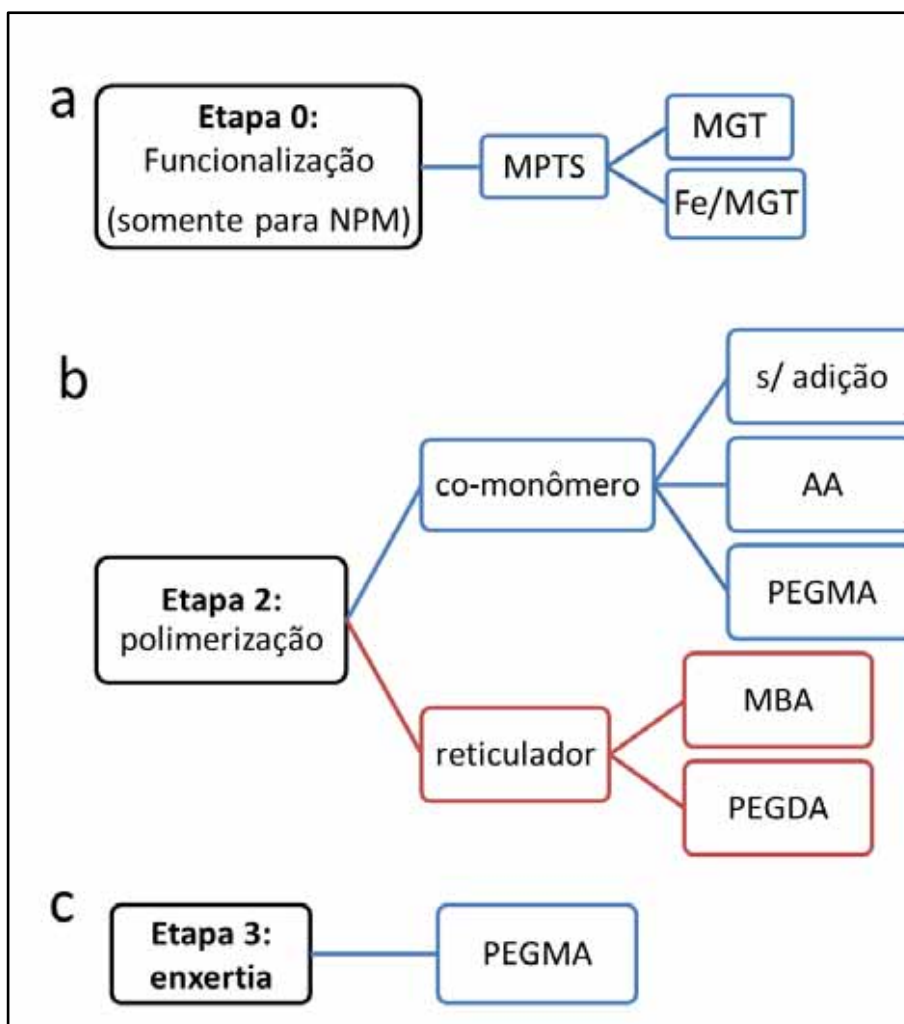
^b Temperaturas de refluxo TTEG (310°C), TEG (280°C) e DEG (245°C).

Fonte: Elaborado pela autora.

3.3. Síntese de nanopartículas poliméricas e de nanocompósitos magnéticos à base de poli(N-isopropilacrilamida)

Nanopartículas poliméricas e nanocompósitos magnéticos a base de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) foram sintetizados por polimerização de precipitação via radical livre.⁹⁵ A figura 15 mostra sucintamente as etapas empregadas e as variáveis envolvidas na obtenção de nanopartículas poliméricas e dos nanocompósitos magnéticos.

Figura 15. Fluxogramas relacionando as variáveis de síntese empregadas na obtenção de nanopartículas poliméricas e nanocompósitos: a) etapa 0, funcionalização das nanopartículas de magnetita e de ferro passivado; b) etapa 1, polimerização com NIPAM e co-monômeros c) etapa 2, enxertia com PEGDA.



Fonte: Elaborado pela autora.

As sínteses foram conduzidas em temperatura superior à LCST do PNIPAM promovendo o colapso das cadeias à medida que estas foram formadas no meio reacional e levando à obtenção de redes inter cruzadas, os nanogéis.

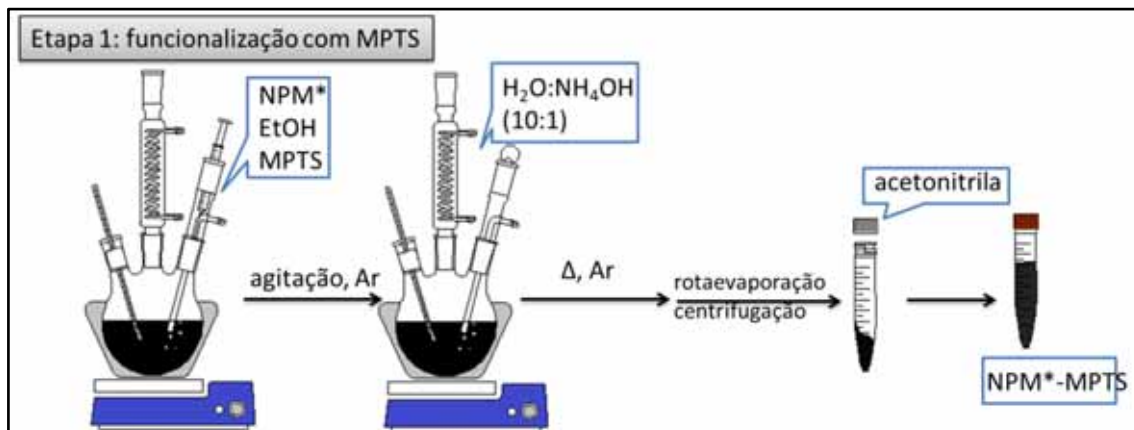
Para a inclusão de nanopartículas magnéticas no interior dos nanogéis, foi necessário modificar a superfície do óxido pela introdução de grupos funcionais vinil através de reação com o precursor alcoxissilano MPTS. Nessa etapa de funcionalização o tipo de nanopartícula foi variado, sendo utilizada nanopartícula de magnetita controle e a nanopartícula de ferro metálico passivado Fe13@Fe₃O₄-TTEG. A segunda etapa, a polimerização do monômero NIPAM, foi realizada na presença e na ausência de nanopartículas magnéticas (polímeros controles) e foram variados o tipo de co-monômero (AA, PEGMA ou sem adição) e o tipo de reticulador (MBA ou PEGDA). Em uma terceira etapa foi realizada a enxertia da superfície dos nanogéis previamente obtidos com PEGMA.

3.3.1. Funcionalização das nanopartículas de óxido de ferro e ferro passivado

Foram utilizadas como caroços magnéticos as nanopartículas Fe₃O₄-controle e a nanopartícula de ferro metálico passivado Fe13@Fe₃O₄-TTEG. A nomenclatura das nanopartículas magnéticas geradoras das amostras de nanocompósitos foi modificada para MGT (equivalente à amostra Fe₃O₄-controle) e Fe/MGT (equivalente à amostra Fe13@Fe₃O₄-TTEG). O procedimento de funcionalização com MPTS utilizado foi baseado no trabalho de Ma et al 2011.⁹⁵

Em um balão de três bocas conectado a condensador, termopar e sistema de aquecimento e agitação foram adicionados 150 mg de nanopartículas de MGT ou 200 mg de nanopartículas Fe/MGT dispersas em 90 mL de etanol absoluto. Em seguida foram adicionados 0,0031 mol de MPTS por 1 g de sólido, equivalentes a 0,113 mL de MPTS (0,477 mmol) para a amostra de Fe₃O₄ e 0,147 mL (0,62 mmol) para a amostra Fe-MGT. A mistura foi mantida em agitação por 1 h, sob atmosfera de Ar. Depois foi adicionada uma solução contendo 30 mL de água e 3 mL de amônia 25% e o sistema foi aquecido à 60 °C por 5h. Ao término da reação, o volume foi reduzido em evaporador rotativo à temperatura de 60 °C e a suspensão concentrada foi centrifugada a 11000 rpm por 20 min. O sólido coletado foi disperso em 35 mL de acetonitrila, a dispersão foi purgada com Ar e estocada para posterior utilização. A figura 16 mostra uma representação esquemática dos processos envolvidos na etapa de funcionalização.

Figura 16. Representação esquemática da etapa de funcionalização das nanopartículas magnéticas com MPTS.



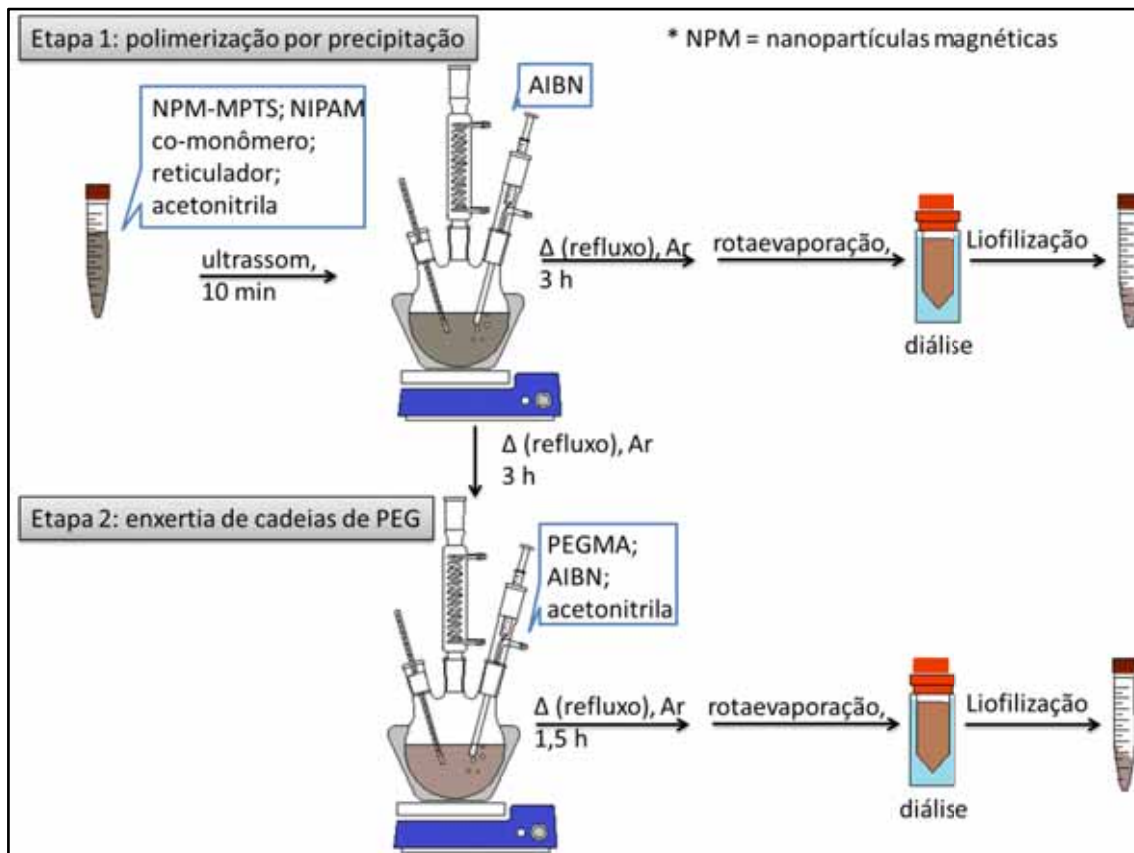
Fonte: Elaborado pela autora.

3.3.2. Síntese de nanopartículas poliméricas e nanocompósitos magnéticos

A etapa da polimerização foi conduzida na presença de nanopartículas magnéticas para produção dos nanocompósitos e também sem a adição destas para obtenção das nanopartículas poliméricas controles sendo representada esquematicamente na figura 17.

Em um procedimento típico foram misturados em um tubo de 50 mL de volume, 5 mL da dispersão de nanopartículas magnéticas dispersas em acetoneitrila, 200 mg de NIPAM, a massa requerida de reticulador (50 mg de MBA ou 80 mg de PEGDA), a massa requerida de co-monômero (36 mg de AA ou 100 mg de PEGMA) e o volume foi completado para 20 mL com acetoneitrila purgada com Ar. A mistura reacional foi submetida a ultrassom de sonda durante 10 min em banho de gelo, empregando-se modo pulsado com ciclo de ultrassom de 2 s seguido de pausa de 3 s para minimização de aquecimento localizado no interior do líquido. A mistura reacional foi transferida para balão de três bocas de 125 mL e o volume foi completado para 40 mL de acetoneitrila. O sistema foi purgado com Ar por 30 min, após os quais foram adicionados 520 μ L de solução de AIBN 0,2 mol·L⁻¹ em tolueno (equivalente a 5% em mols de monômeros). A mistura reacional foi aquecida até a temperatura de 82 °C e mantida em refluxo por 3 h.

Figura 17. Representação esquemática das etapas de síntese empregadas na obtenção de nanopartículas e nanocompósitos poliméricos.



Fonte: Elaborado pela autora.

Após o término da reação o volume foi reduzido em evaporador rotativo à temperatura de 60 °C. A dispersão de nanopartículas poliméricas formada foi diluída em água e dialisada em água deionizada por cinco dias, sendo efetuadas três trocas de água por dia. Uma alíquota da dispersão resultante foi estocada para caracterizações e o restante da amostra foi liofilizado. As amostras produzidas na síntese com nanopartículas de ferro metálico passivado, Fe/MGT, não foram submetidas à diálise. Nessas amostras as partículas foram separadas magneticamente, lavadas com água deionizada purgada e secas a vácuo. Na síntese das amostras controle (sem nanopartículas magnéticas), a etapa de ultrassom não foi realizada, e a mistura de monômeros, reticulador, iniciador e solvente foi transferida diretamente para o balão e o restante do procedimento efetuado como descrito acima. Na tabela 4 estão resumidas a descrição das amostras preparadas e as condições reacionais empregadas na síntese das nanopartículas poliméricas controles e dos nanocompósitos magnéticos.

3.3.3. Enxertia da superfície das nanopartículas e nanocompósitos poliméricos com PEG

A enxertia de cadeias de PEG na superfície das nanopartículas e nanocompósitos poliméricos foi realizada utilizando-se as amostras previamente sintetizadas conforme descrito na seção 3.3.2 e na tabela 4 e o processo está representado esquematicamente na figura 17. Inicialmente as nanopartículas ou nanocompósitos poliméricos foram sintetizados a partir de uma mistura reacional em acetonitrila contendo as nanopartículas magnéticas (exceto para as amostras controle), o monômero NIPAM, co-monômero (AA, PEGMA ou sem adição), reticulador (MBA ou PEGDA) e o iniciador AIBN. A etapa de polimerização procedeu por 3h a refluxo sob atmosfera de Ar. Enquanto a etapa de polimerização procedia, em um tubo de 15 mL de capacidade foi preparada uma solução contendo 5 mL de acetonitrila purgada com gás Ar, 100 mg de PEGMA e 100 μL da solução de AIBN $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em tolueno. A solução resultante foi injetada a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ na suspensão de nanopartículas poliméricas sintetizadas previamente e o refluxo foi mantido por mais 1,5 h. Após o término da reação o volume foi reduzido em evaporador rotativo à temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. A suspensão de polímero formada foi dispersa em água e dialisada em água deionizada por cinco dias, sendo efetuadas três trocas de água por dia. Uma alíquota da dispersão resultante foi estocada para caracterizações e o restante da amostra foi liofilizado. A descrição das condições reacionais empregadas e as amostras obtidas estão relacionadas na tabela 4.

Tabela 4. Condições reacionais empregadas na síntese de nanopartículas poliméricas controles e nanocompósitos magnéticos a base de poli(N-isopropilacrilamida). Volume de acetoneitrila igual a 40 mL em todas as reações.

Etapa 1: polimerização										Etapa 2: enxertia		
Amostra	NPM ^b (mg)	AIBN ^a (μ L)	NIPAM (mg)	Comonômero, massa (mg)	Reticulador, massa (mg)	Temp. ($^{\circ}$ C)	Temp. (h)	PEGMA (mg)	PEGMA iniciador (μ L)	Temp. $^{\circ}$ C	Temp. (h)	
PNIPAM- homopolímero	-	⁹ NH ₄ S ₂ O ₈ / Na ₂ S ₂ O ₅	200	-	-	4	24	-	-	-	-	
PNIPAM5	-	520	200	-	MBA, 50	82	3	-	-	-	-	
PNIPAM5-g-PEG	-	520	200	-	MBA, 50	82	3	100	100	82	1,5	
PNIPAM5-co-PEG	-	520	200	PEGMA, 100	MBA, 50	82	3	-	-	-	-	
PNIPAM6	-	520	200	AA, 38	MBA, 50	82	3	-	-	-	-	
PNIPAM6-g-PEG	-	520	200	AA, 38	MBA, 50	82	3	100	100	82	1,5	
PNIPAM8	-	520	200	AA, 38	PEGDA, 80	82	3	-	-	-	-	
PNIPAM8-g-PEG	-	520	200	AA, 38	PEGDA, 80	82	3	100	100	82	1,5	
MGT@PNIPAM5	36	520	200	-	MBA, 50	82	3	-	-	-	-	
Fe/MGT@PNIPAM5	40	520	200	-	MBA, 50	82	3	-	-	-	-	
MGT@PNIPAM5-co- PEG	36	520	200	PEGMA, 100	MBA, 50	82	3	-	-	-	-	
MGT@PNIPAM5-g- PEG	36	520	200	-	MBA, 50	82	3	100	100	82	1,5	
MGT@PNIPAM6	36	520	200	AA, 38	MBA (50)	82	3	-	-	-	-	
Fe/MGT@PNIPAM6	40	520	200	AA, 38	MBA (50)	82	3	-	-	-	-	
MGT@PNIPAM6-g- peg	36	520	200	AA, 38	MBA (50)	82	3	100	100	82	1,5	
MGT@PNIPAM8	36	520	200	AA, 38	PEGDA (80)	82	3	-	-	-	-	
Fe/MGT@PNIPAM8	40	520	200	AA, 38	PEGDA (80)	82	3	-	-	-	-	
MGT@PNIPAM8-g- peg	36	520	200	AA, 38	PEGDA (80)	82	3	100	100	82	1,5	

^a correspondência a 5% em mol relativo aos monômeros; ^b nanopartícula magnética empregada na síntese; ^c Amostra sintetizada utilizando o sistema persulfato/metabissulfito como iniciador a 0,3% em mols em relação ao monômero

3.4. Métodos físicos e químicos de caracterização

As técnicas de caracterização e as condições empregadas na obtenção dos dados experimentais no estudo das nanopartículas de ferro metálico revestido com sílica, ferro metálico passivado com magnetita e as nanopartículas e nanocompósitos poliméricos são descritos a seguir.

3.4.1. Difratometria de raios x de pó (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Siemens Modelo D5005, no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE-DEMA-UFSCar). Foi utilizada radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) com potência de 42 kV e corrente de 40 mA. As amostras de nanopartículas secas foram previamente desaglomeradas em almofariz de ágata e suportadas em vidro. Amostras metálicas não revestidas foram protegidas em óleo mineral. O ângulo de varredura, 2θ , variou de 15 graus a 90 graus e a varredura foi realizada com passo de 0,02 graus com aquisição de 1 s em cada passo.

As posições dos picos (2θ) e os valores de largura a meia altura (FWHM – sigla do inglês *full width at half maximum*) foram calculados pelo ajuste do perfil de difração a uma função Voigt utilizando o programa Origin8. Os ângulos de difração e os espaçamentos interplanares (d) foram relacionados pela equação de Bragg (Eq.1) e às dimensões da célula unitária (parâmetro de rede, a) considerando o sistema cúbico (Eq. 2). Os valores 2θ observados foram indexados ao conjunto de índices de Miller (hkl) esperado pela comparação com padrões de difração (PDF, do inglês *Powder diffraction Files*) através da base de dados *International Center of Diffraction Data* (ICDD). A partir das informações de posição dos picos e dos respectivos conjuntos de índices (hkl), as distâncias interplanares foram calculadas utilizando o programa Unit-Cell no qual o refinamento da célula unitária é realizado utilizando o procedimento dos mínimos-quadrados.⁹⁶ O tamanho de cristalito foi calculado pela utilização da equação de Scherrer (Eq. 3).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad \text{Eq. 2}$$

$$D_{DRX} = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Eq. 3}$$

Sendo, n um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação X, d o espaçamento interplanar, θ o ângulo de difração, B a largura a meia altura da linha de difração corrigida do valor instrumental e a constante 0,9 é um fator de correção.⁹⁷

3.4.1.1. Refinamento da estrutura pelo método de Rietveld

Os dados experimentais de difração de raios X das amostras de ferro metálico passivadas foram refinados pelo método de Rietveld e a proporção entre as fases de ferro metálico e de magnetita pôde ser calculada a partir do refinamento. O refinamento de Rietveld da estrutura cristalina foi realizado utilizando o programa GSAS com a interface EXPGUI.^{98, 99} O ajuste do difratograma é obtido pelo método dos mínimos quadrados para todas as intensidades observadas (y_i) simultaneamente a partir da minimização do resíduo (S_y), dado por (Eq. 4).¹⁰⁰

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{Eq. 4}$$

Onde: w_i é o peso de cada intensidade, y_i é a intensidade observada na i -ésima interação e y_{ci} é a intensidade calculada na i -ésima interação.

A intensidade calculada, y_{ci} , de uma fase no difratograma é determinada pelo somatório do modelo estrutural F_k^2 e outras contribuições na vizinhança da posição da reflexão calculada pela lei de Bragg mais a radiação de fundo (*background*) Eq.5.¹⁰⁰

$$y_{ci} = S_t \sum_k L_{pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde: S_t é o fator de escala, k é o índice de Miller para a reflexão de Bragg, L_{pk} é a função de polarização e função de Lorentz, ϕ é a função de perfil da reflexão,

P_k é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo na i -ésima interação.

Os parâmetros de perfil foram ajustados utilizando a função de pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings e a radiação de fundo foi ajustada pelo polinomial de Chebyshev.⁹⁸ Os parâmetros de perfil ajustados foram: célula unitária, fatores de escala, deslocamento da amostra, parâmetro de Lorentz (LX) e parâmetros de deslocamento atômico (UISO).¹⁰⁰

A avaliação da qualidade do ajuste ou refinamento é dada pelo fator R_{wp} Eq.6:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2}} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde y_i e y_{ci} são as intensidades observadas e calculadas e w_i é o valor ponderado das intensidades.¹⁰⁰

A análise quantitativa de fases no refinamento foi calculada pelo formalismo de Hill e Howard implementado no programa GSAS.^{98, 101} O método consiste no ajuste do difratograma experimental a um perfil, obtendo-se a informação quantitativa de fases através dos fatores de escala.

3.4.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em amostras de nanopartículas de ferro metálico selecionadas para determinação da temperatura de cristalização das fases metálicas existentes. As análises foram realizadas em um equipamento NETZSCH DSC 404 F3 Pegasus. A faixa de temperatura variou entre 25 °C e 600 °C com taxa de aquecimento utilizada de 10 °C·min⁻¹ e atmosfera de N₂ (50 mL·min⁻¹). Foram usadas massas dos pós de aproximadamente 10 mg em cadinhos de alumínio fechados mas não selados e tomada como referência o cadinho tampado vazio.

3.4.3. Análise Termogravimétrica (TG)

As análises de TG foram realizadas em amostras de nanogéis contendo nanopartículas magnéticas. As análises foram realizadas em um equipamento

NETZSCH4 na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10°C·min⁻¹ em atmosfera de ar.

3.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de elétrons de área selecionada (SAED)

Os estudos de microscopia eletrônica de transmissão (TEM do inglês *transmission electron microscopy*) foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LME-LNNano) em cumprimento da proposta de pesquisa TEM-15697. As imagens de TEM de alta resolução (HRTEM, do inglês *high resolution transmission electron microscopy*) foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL JEM-3010 operando a 300 kV. Em alguns casos foram obtidas imagens e análises de difração de elétrons de área selecionada (SAED) em um microscópio Philips CM 120 (LCE-DEMA-UFSCar) operando a 120 kV.

As amostras foram dispersas em isopropanol utilizando-se ultrassom de ponteira por 5 min em banho de gelo. Em seguida, uma gota da dispersão foi depositada em tela de cobre recoberta com filme de carbono e secas à temperatura ambiente. A secagem e a estocagem antes da análise foram conduzidas em atmosfera de Ar.

A análise de tamanho de partícula e do espaçamento interplanar e padrões SAED a partir das micrografias foi realizada utilizando-se o programa ImageJ. As distâncias interplanares observadas pelos padrões SAED foram calculadas a partir da Eq.7.¹⁰²

$$Rd = n\lambda L \quad \text{Eq. 7}$$

O termo λL é definido com constante de câmera, onde L é o comprimento de câmera (L = 470 nm nas imagens obtidas nesse trabalho) e λ o comprimento de onda ($\lambda = 0,0334(9)$ Å a 120 kV), d é espaçamento interplanar calculado quando R, o raio dos anéis de difração, é medido.

3.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM)

Os estudos de microscopia eletrônica de varredura foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LME-LNNano) em cumprimento das propostas de pesquisa SEM-15781 e SEM-16796 e no Laboratório de Microscopia do IQ-UNESP.

As imagens das amostras de nanopartículas revestidas com sílica e passivadas com magnetita foram obtidas em um microscópio JEOL modelo JSM-7500F (IQ-UNESP) e as amostras de nanopartículas e nanocompósitos poliméricos em um microscópio FEI Quanta 650 FEG (LME-LNNano). Os microscópios utilizados são equipados com canhão de elétrons do tipo *Field Emission Gun* (FEG), permitindo a obtenção de imagens de alta resolução. Foram obtidas imagens em modo de elétrons secundários, imagens em modo de elétrons retroespalhados com acelerações entre 2kV e 20 kV e distância de trabalho inferior a 10 mm. As amostras foram dispersas em isopropanol utilizando-se ultrassom de ponteira por 5 min em banho de gelo e uma gota da dispersão foi depositada em substratos de silício.

As amostras de nanocompósitos poliméricos também foram analisadas por microscopia de varredura por transmissão (STEM, do inglês *Scanning Transmission Electrom Microscopy*). As imagens de STEM foram obtidas em um microscópio FEI Inspect F50 (LME-LNNano), operando em modo transmissão. Através da inserção do detector semicondutor retrátil na câmara de amostras foi possível a obtenção de imagens nos modos de campo claro, campo escuro e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF, do inglês *high-angle anular dark field*). Para essas análises as amostras foram depositadas em grades de cobre recobertas com filme de carbono, de modo análogo ao descrito na preparação de amostras para TEM.

As análises de tamanho de partículas foi realizada utilizando-se o programa ImageJ. Os histogramas foram obtidos medindo-se a área da circunferência mais próxima do tamanho da partícula e calculando-se o diâmetro pela relação da área com o raio da circunferência. Os parâmetros que descrevem a distribuição de tamanho de nanopartículas, desvio padrão (σ) e diâmetro médio, foram obtidos ajustando-se os histogramas obtidos a uma função de distribuição log-normal.

3.4.6. Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada para determinação das fases contendo ferro presentes nas nanopartículas sintetizadas. Os espectros foram

medidos no Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB) em colaboração com o Prof. Dr Paulo César Morais. As medidas por espectroscopia Mössbauer foram realizadas à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (77K), utilizando um espectrômetro Wissel controlado por computador com uma geometria de transmissão e usando uma fonte ^{57}Co em matriz de Rh de 50 mCi. A faixa de velocidades medidas foi de $\pm 11 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e a velocidade do sistema foi calibrada com uma folha fina de ferro. Os espectros foram ajustados por uma combinação de mínimos-quadrados de linhas do tipo Lorentz e os parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e campo hiperfino) foram obtidos a partir do ajuste dos espectros utilizando-se o programa Mosswin.

3.4.7. Espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

As Análises de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foram realizadas no Laboratório Multiusuários de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE) do IQ-UNESP. Os espectros de XPS foram obtidos em um equipamento UNI-SPECS UHV usando a linha Mg K α ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) a pressão menor que 10^{-7} Pa . O background inelástico dos espectros do C1s, O1s e Fe2p foram subtraídos usando o método de Shirley. As componentes espectrais foram deconvoluídas usando o perfil Gaussiano-Lorentziano e as energias de ligação dos espectros de níveis de caroço foram corrigidas usando a componente de hidrocarboneto adventício fixada a 285,0 eV.

3.4.8. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Bruker Vertex 70. As amostras previamente liofilizadas foram diluídas em KBr (1% m/m). Os espectros foram obtidos pela técnica de refletância difusa (DRIFTS) na região espectral variou de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e com acumulação de 128 varreduras.

3.4.9. Ressonância Magnética Nuclear (^1H -RMN)

Os espectros de ^1H -RMN foram obtidos em equipamento INOVA-500 (IQ-UNESP) aplicando tempo de relaxação 0,904 s, pulso 45 graus, tempo de aquisição

4,096 s, largura 7489,9 Hz, 16 repetições. As amostras de polímeros foram dissolvidas em CDCl_3 ou D_2O .

3.4.10. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

O tamanho hidrodinâmico e a distribuição das partículas obtidas em dispersão foram acessados através de medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS), técnica também conhecida como espectroscopia de fotocorrelação (PCS). As medidas foram obtidas em equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS (IQ-UNESP), com laser de 633 nm e ângulo de 173° . As flutuações de intensidade de luz medidas foram ajustadas a uma função de correlação exponencial (Eq. 8 e Eq. 9) para determinação do coeficiente de difusão translacional e o diâmetro hidrodinâmico foi calculado aplicando-se a equação de Stokes-Einstein (Eq. 10).¹⁰³

$$G_2(\tau) = B[1 + \beta|g_1(\tau)|^2] \quad \text{Eq. 8}$$

$$G_1(\tau) = \exp^{-\Gamma\tau}, \text{ sendo } \Gamma = Dq^2 \quad \text{Eq. 9}$$

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu r} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde $G_2(\tau)$ é a função de correlação de intensidade que descreve o movimento das partículas, $g_1(\tau)$ é a função de correlação de campo elétrico que descreve as flutuações medidas, e B e β são constantes relacionadas com a linha de base e o intercepto das curvas exponenciais, respectivamente, Γ é a taxa de decaimento exponencial, q é o vetor de onda da luz, D é o coeficiente de difusão, k é a constante de Boltzmann, μ é a viscosidade, e r o raio hidrodinâmico. As distribuições foram calculadas pelo próprio software de aquisição de dados através aplicação dos algoritmos expansão de cumulantes ou Contin para ajuste das taxas de decaimento obtidas a partir das curvas de correlação.

As amostras foram dispersas em solução $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl utilizando-se ultrassom de ponteira por 5 min em banho de gelo. Em análises típicas os diâmetros hidrodinâmicos médios (*Z-average*) foram calculados pela análise cumulativa de 10 medidas com tempos de correlação de 10 segundos. Para medidas em diferentes temperaturas foi adotado tempo de 300 s entre cada temperatura, assegurando que

o equilíbrio térmico fosse atingido. Todas as medidas foram realizadas em triplicata e a média ponderal e desvio padrão calculados.

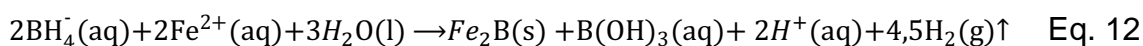
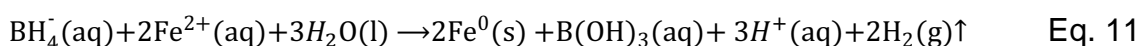
3.4.11. Espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES)

Os teores de ferro e boro foram determinados por ICP-AES em um equipamento Spectro Ciros CCD e as análises foram realizadas na Central Analítica da Universidade de São Paulo. Para a análise, alíquotas das amostras foram digeridas com ácido clorídrico a quente e avolumadas com água deionizada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Nanopartículas de ferro metálico recobertas com sílica

Em água purgada com Ar, o aqua-complexo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ é formado pela dissolução do sal de cloreto de ferro(II) tetra-hidratado e inicialmente possui $\text{pH}=3,76$. A adição de NaBH_4 na solução reduz os íons Fe^{2+} para o estado metálico Fe^0 (Eq. 11) resultando em instantânea formação de um precipitado preto magnético acompanhado vigorosa evolução de gás H_2 . Nessas condições a precipitação de liga de Fe-B também é favorecida (Eq. 12), e a proporção entre as duas fases depende das condições reacionais empregadas. A reação de hidrólise dos íons BH_4^- (Eq.13) compete com a redução do metal, ocorrendo simultaneamente em pH ácido a neutro.^{104, 105}



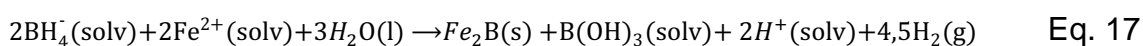
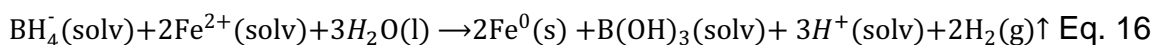
O íon metaborato ($\text{B}(\text{OH})_4^-$), formado como subproduto das reações de redução e hidrólise, forma soluções alcalinas pela liberação de OH^- e ácido bórico e reage com íons H^+ (Eq. 14 e Eq. 15).^{106, 107}



Com base nas equações apresentadas, a reação de redução do metal tende a reduzir o pH do meio pela formação de íons H^+ . Contudo o aumento da concentração de H^+ favorece a reação hidrólise, a qual tende a aumentar o pH da solução pela produção de íons metaborato e o equilíbrio descrito pela Eq. 14.¹⁰⁴ Após a reação com boroidreto o pH observado é 8,5.

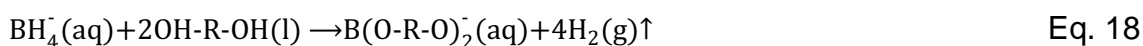
Similarmente, os íons Fe^{2+} são dissolvidos nos meios não aquosos EG, TEG e TGL são coordenados por moléculas do solvente e em seguida são reduzidos a

Fe^0 pela reação com NaBH_4 (Eq. 16 e Eq. 17). Nas equações Eq. 12 e Eq. 13 considera-se que as águas de hidratação do precursor cloreto de ferro tetra-hidratado participam da reação, conforme proposto por Glavee (1995).⁵⁸



Com solv igual à EG ou TEG ou TGL.

A reação de solvólise do BH_4^- nos glicóis também ocorre, onde a formação da estrutura quelato com o boro é favorecida, é representada na Eq. 18.^{105, 108}



Onde OH-R-OH é a representação simplificada da molécula de EG e TEG.

O solvente TGL é aprótico e a reação de solvólise do BH_4^- não ocorre. De acordo com Glavee⁵⁸, nesse caso a redução do boro para o estado elementar e consequentemente a formação de liga com ferro é favorecida.

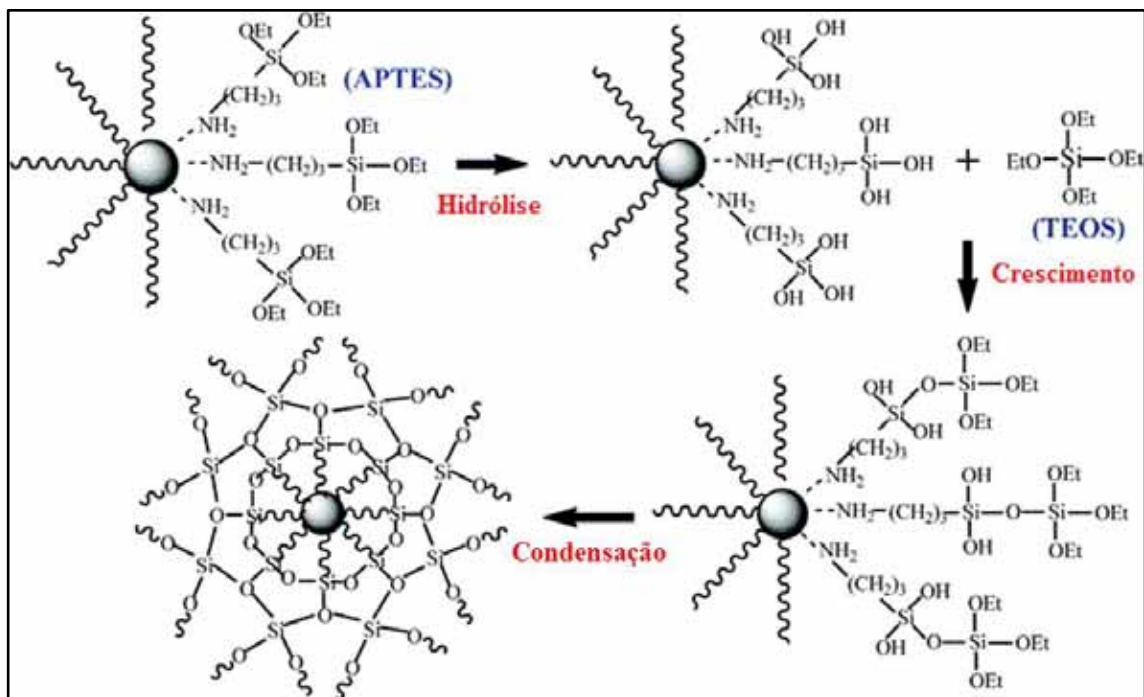
A reação de redução ocorre quantitativamente à temperatura ambiente nos solventes água e EG, enquanto que em TEG e TGL a formação de partículas magnéticas foi observada somente acima de 120 °C.

As etapas de purga do sistema de síntese das soluções com gás Ar foram imprescindíveis para a completa remoção do oxigênio molecular, evitando assim a oxidação das nanopartículas metálicas obtidas. As nanopartículas de ferro metálico sintetizadas apresentaram elevada reatividade quando expostas às condições ambientes. Através de observações experimentais, a ordem de reatividade ao ar das nanopartículas de ferro metálico sintetizadas foi $\text{EG} \approx \text{TEG} > \text{TGL} >>> \text{H}_2\text{O}$ e parece estar relacionada ao tamanho das nanopartículas obtidas uma vez que a redução da capacidade de formar dispersões coloidais e o aumento da interação magnética entre as nanopartículas também ocorre nessa ordem. Na presença de umidade foi observada a oxidação para oxi-hidroxidos de ferro caracterizado pela mudança de coloração do sólido de preto para laranja e as nanopartículas metálicas quando secas formaram pós pirofóricos. Os produtos de oxidação das nanopartículas de ferro metálico sofreram uma elevada perda da resposta magnética quando expostas

a um imã de FeNdB, indicando a formação de uma mistura de óxidos e oxihidróxidos de ferro não magnéticos.

Com o objetivo de evitar a oxidação das nanopartículas e preservar sua fase durante as caracterizações, foi aplicada uma metodologia de recobrimento das partículas com sílica utilizando o processo de Stöber, no qual a sílica é formada *in situ* através da hidrólise e condensação do precursor sol-gel.⁶⁵ As etapas reacionais envolvidas na formação do recobrimento de sílica sobre as nanopartículas de ferro metálico são esquematizadas na figura 18. Inicialmente as nanopartículas de ferro metálico são funcionalizadas com APTES. Em seguida é adicionado o precursor de sílica TEOS e o catalisador hidróxido de amônio, promovendo as reações de hidrólise dos grupos alcóxidos para grupos silanóis e a condensação destes levando à formação de ligações (-Si-O-Si-) presentes na rede da sílica.

Figura 18. Representação esquemática do crescimento do revestimento de sílica na superfície das nanopartículas de ferro metálico.

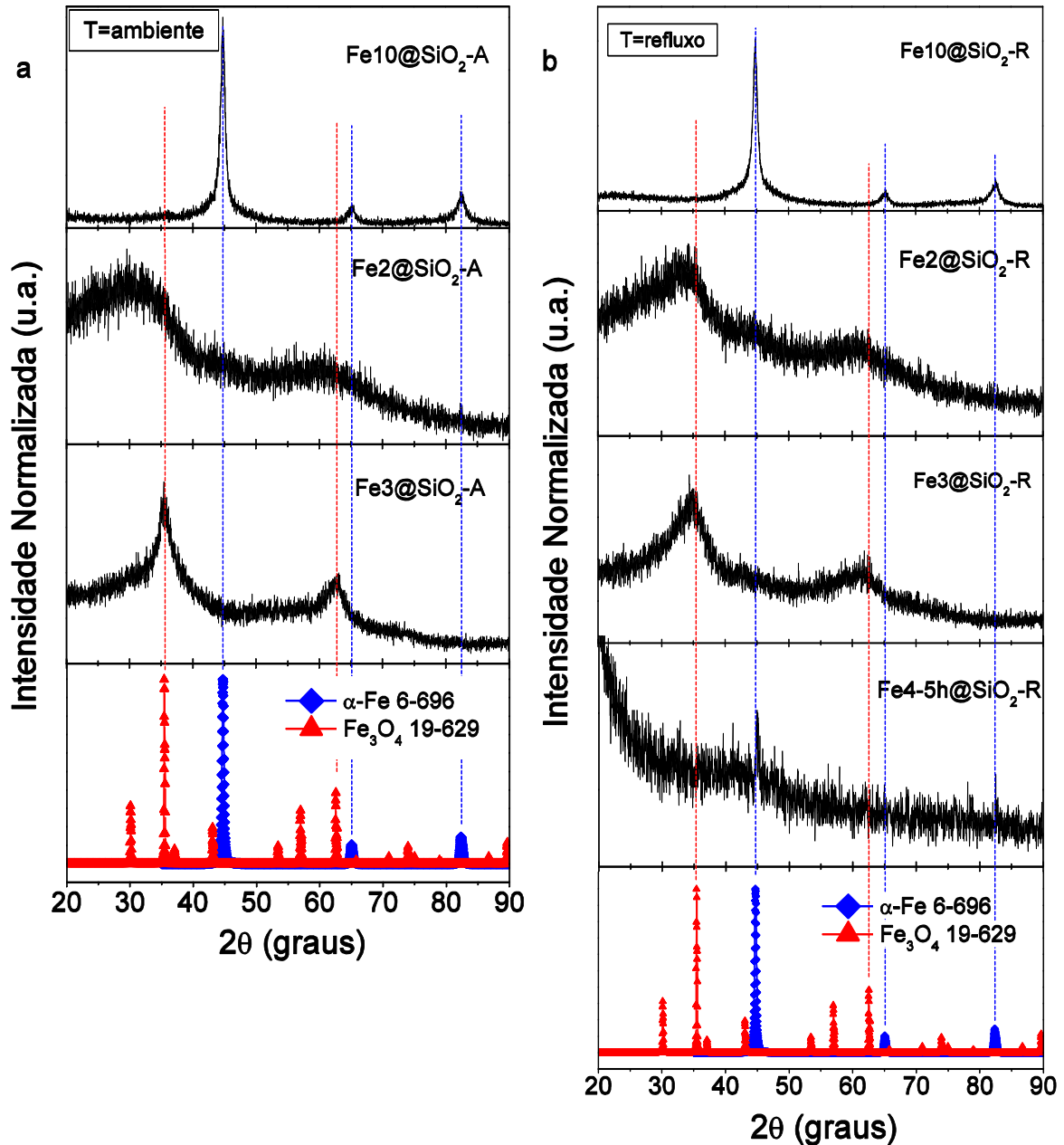


Fonte: Zhu (2012)⁶⁶. Elaborado pela autora.

A etapa de condensação foi realizada em duas condições, a primeira à temperatura ambiente (indicado pela letra A no nome das amostras) e na segunda foi empregada um período de condensação adicional conduzido à temperatura de refluxo (indicado pela letra R no nome das amostras). Observou-se que as nanopartículas cujo recobrimento fora realizado pela segunda condição preservavam suas características, tais como cor preta e resposta magnética, por mais tempo.

A figura 19 mostra os padrões de difração de raios X das amostras recobertas com sílica.

Figura 19. Difratogramas de raios X de amostras de ferro recobertas com sílica. Recobrimento realizado à: a) temperatura ambiente; b) temperatura de refluxo.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas em meio aquoso Fe10@SiO₂-A e Fe10SiO₂-R apresentam reflexões características de estrutura cúbica de α -Fe (figura 19a e 19b). São observadas reflexões em 44,7°, 65,1° e 82,5° correspondentes respectivamente aos planos (110), (200) e (211) em comparação com padrões descritos na literatura para a fase α -Fe (JCPDF 6-696). O alargamento

dos picos pode ser indicativo da presença de cristalitos com dimensões nanométricas ou ainda ser resultado de baixa cristalinidade da fase de α -Fe.¹⁰⁹ Os valores das distâncias interplanares observados (d_{obs}) apresentaram boa correlação com os valores da literatura (d_{esp}), sendo a diferença percentual em relação ao valor esperado ($|d_{obs}-d_{esp}|/d_{esp}\times 100$) menor que 0,14 % (tabela 5). Os diâmetros de cristalitos calculados pela equação de Scherrer considerando a reflexão (110) foram aproximadamente 9 nm para ambas amostras.

Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir dos padrões de difração de raios X para as amostras recobertas com sílica.

Amostra	2 θ (°)	FWHM ^a	(hkl)	d_{obs} (Å) ^b	d_{esp} (Å) ^b	$ d_{obs}-d_{esp} /d_{esp}(\%)$ ^c	Fase
Fe10@SiO ₂ -A	44,73	0,965	(110)	2,025	2,0268	0,09	α -Fe
	65,09	1,459	(200)	1,431	1,4332	0,15	
	82,46	1,659	(211)	1,169	1,1702	0,10	
Fe10@SiO ₂ -R	44,72	0,933	(110)	2,024	2,0268	0,14	α -Fe
	65,11	1,489	(200)	1,432	1,4332	0,08	
	82,44	1,537	(211)	1,169	1,1702	0,10	
Fe2@SiO ₂ -A	30,49	16,04	(311)?	-	-	-	FeO(OH) e Fe ₃ O ₄
	59,97	21,65	(440)	-	-	-	
Fe3@SiO ₂ -A	33,70	4,669	(311)	2,657	2,5315	4,96	Fe ₂ O ₃
	62,33	3,311	(440)	1,488	1,4835	0,30	
Fe2@SiO ₂ -R	34,07	6,787	(311)	2,629	2,5315	3,84	Fe ₂ O ₃ α -Fe
	60,83	11,38	(440)	1,521	1,4835	2,53	
	44,23	4,432	(110)	2,046	2,0268	0,95	
Fe3@SiO ₂ -R	35,41	5,746	(311)	2,533	2,5315	0,06	Fe ₃ O ₄ α -Fe
	60,55	6,671	(440)	1,528	1,4835	2,99	
	44,14	8,392	(110)	2,050	2,0268	1,15	
Fe4-5h@SiO ₂ -R	42,82	13,704	(110)	2,110	2,0268	4,10	α -Fe

^a FWHM é a largura a meia altura do pico obtida a partir do ajuste do perfil de uma função Voigt.

^b d_{obs} é a distância interplanar observada e d_{esp} é a distância interplanar esperada de acordo com as cartas JCPDF 6-696 e JCPDF 19-629.

^c diferença percentual de d_{obs} em relação ao valor esperado (d_{esp}).

Fonte: elaborado pela autora

Em contraste, os difratogramas das demais amostras sintetizadas em EG (Fe2@SiO₂-A e Fe2@SiO₂-R), TTEG (Fe3@SiO₂-A e Fe3@SiO₂-R) e TGL (Fe4-5h@SiO₂-R) revelaram que os sólidos obtidos são essencialmente não-cristalinos.

Os padrões de difração das amostras Fe₂@SiO₂-A e Fe₃@SiO₂-A apresentam dois halos de difração. O primeiro está centralizado em 2θ igual a 30,5° e 33,7° e o segundo em 60° e 62°, respectivamente, os quais podem ser associados à presença de óxido de ferro. Os dois halos foram atribuídos aos planos (311) e (440) da fase espinélio invertido Fe₃O₄ (JCPDF 19-629), contudo a ausência de outras reflexões em virtude da pouca cristalinidade da amostra impede uma análise mais detalhada. O deslocamento para baixo ângulo do primeiro halo (em 2θ ≈ 32°) na amostra Fe₂@SiO₂-A pode estar associada a mistura de fases contendo hidróxido de ferro ou oxi-hidróxidos, contudo a falta de definição do pico impede que seja feita uma atribuição de fase precisa. As distâncias interplanares para os dois sinais foram calculadas apenas para amostra Fe₃@SiO₂-A e a diferença entre os valores observados e os da literatura atingiu aproximadamente 5%. Uma maior divergência entre $d_{\text{obs}}(\text{hkl})$ e $d_{\text{esp}}(\text{hkl})$ é esperada uma vez que a exatidão na determinação da posição dos picos é reduzida devido a fatores como alargamento pronunciado, baixa intensidade e deslocamentos causados por misturas de fases ocasionados pela característica não-cristalina das amostras.

As amostras preparadas na condição de refluxo Fe₂@SiO₂-R e Fe₃@SiO₂-R apresentam perfil de difração similar ao de suas análogas obtidas à temperatura ambiente. Contudo os máximos do primeiro halo de difração estão centralizados em 34,1° e 35,4° e os do segundo halo em 60,8 e 60,5°, respectivamente. Como descrito anteriormente, esses dois sinais foram relacionados à presença de óxido de ferro nestas amostras. Os valores de d_{obs} para os planos (311) e (440) foram mais próximos dos valores esperados e a divergência diminuiu para menos de 3,8%. Adicionalmente, nos padrões de difração dessas duas amostras é observado um sinal com intensidade muito baixa em 44°, o qual pode ser indicativo da presença da fase de α-Fe mal cristalizada e foi atribuído à reflexão do plano (110) (divergência entre d_{obs} e $d_{\text{esp}} < 1,15\%$). Esse sinal também é observado no padrão de difração da amostra sintetizada em TGL Fe₄-5h@SiO₂-R em 2θ ≈ 42,8° (diferença entre d_{obs} e $d_{\text{esp}} = 4,1\%$). Observa-se a ausência das características relacionadas anteriormente à fase de óxido no padrão de difração da amostra Fe₄-5h@SiO₂-R.

Vale ressaltar que os sólidos obtidos nos meios não-aquosos EG, TTEG, e TGL quando expostos ao ar são convertidos a óxidos de cor amarelo-alaranjado e as amostras perdem completamente a resposta magnética frente ao imã. Esta

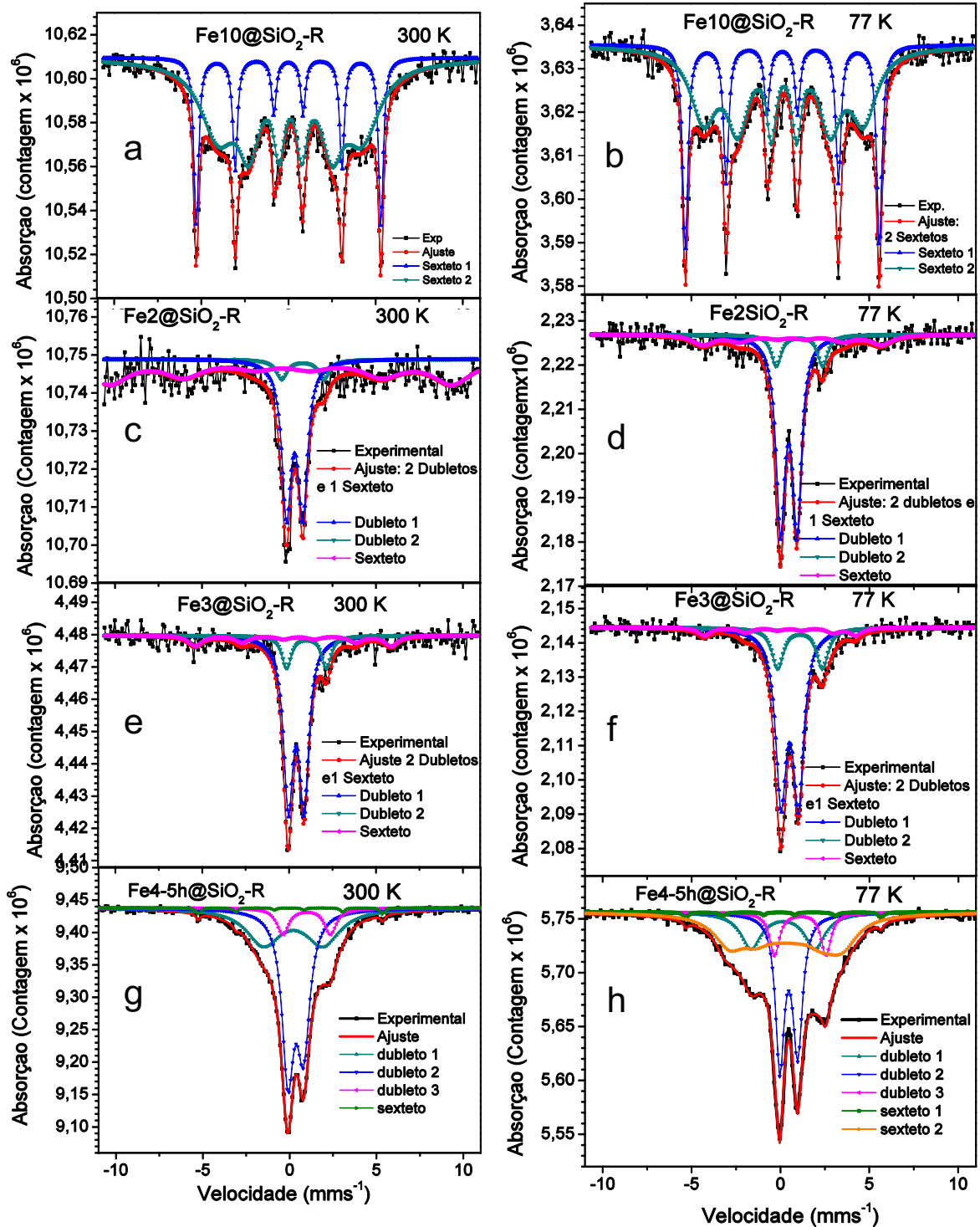
observação sugere a presença de ferro metálico não-cristalino nas amostras, uma vez que o produto de oxidação ao ar da magnetita (Fe_3O_4) é a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a qual também possui comportamento ferrimagnético.^{110, 111}

A figura 20 mostra os espectros Mössbauer das amostras $\text{Fe}_{10}\text{@SiO}_2\text{-R}$, $\text{Fe}_2\text{@SiO}_2\text{-R}$, $\text{Fe}_3\text{@SiO}_2\text{-R}$ e $\text{Fe}_{4-5\text{h}}\text{@SiO}_2\text{-R}$ obtidos à temperatura ambiente (300K) e a temperatura de nitrogênio líquido (77 K) e a tabela 6 mostra os parâmetros hiperfinos obtidos a partir dos ajustes dos espectros.

Os espectros da amostra $\text{Fe}_{10}\text{@SiO}_2\text{-R}$ (figura 20a-b) foram ajustados com dois sextetos para ambas as temperaturas. O sexteto 1 apresenta linhas estreitas, campo hiperfino (H_{hf}) de 329,8 e 339,2 kOe, área espectral de 81 % e 66 % e deslocamento isomérico $IS \approx 0$ a 300 e 77 K, respectivamente. Este componente é característico de ferro metálico e foi atribuído à fase cúbica $\alpha\text{-Fe}$.¹¹² O sexteto 2 apresenta linhas alargadas, sugerindo uma fase de baixa cristalinidade e apresenta H_{hf} de 250,4 kOe (19 % de área) e $IS = 0,113$ a 300 K e 279,0 kOe (34 % de área) e $IS = 0,197$ a 77 K sendo característico de átomos de ferro em ambiente metálico. Os baixos valores de campo hiperfino estão em concordância com os reportados para fases $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ não cristalina, sugerindo a existência da liga na amostra.¹¹³ As áreas espectrais para as duas fases propostas indicam que a fase $\alpha\text{-Fe}$ é majoritária. A existência da fase $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ não pode ser evidenciada por DRX devido sua natureza não-cristalina.

Os espectros Mössbauer das demais amostras mostraram a superposição de um dubleto central e um sexteto pouco resolvido com linhas espectrais alargadas. As amostras $\text{Fe}_2\text{@SiO}_2\text{-R}$ (figura 20c-d) e $\text{Fe}_3\text{@SiO}_2\text{-R}$ (figura 20e-f) foram ajustados com três componentes: dois dubletos e um sexteto largo. O dubleto 1 é o mais intenso e apresenta deslocamento isomérico $IS \approx 0,3\text{-}0,4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e desdobramento quadrupolar $QS \approx 0,9 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ corresponde a formação de óxidos de Fe^{3+} os quais apresentam proporção majoritária dos espectros.¹¹⁴ O segundo dubleto possui parâmetros hiperfinos característicos de íons Fe^{2+} . Os dois dubletos são atribuídos às frações de hidróxido de ferro na superfície e magnetita não estequiométrica no estado superparamagnético compondo as camadas mais próximas do centro das partículas.^{114, 115}

Figura 20. Espectros de Mössbauer das amostras recobertas com sílica obtidos a 300 K (esquerda) e a 77 K (direita). Espectros referentes às amostras: a-b) Fe10@SiO₂-R; c-d) Fe2@SiO₂-R; e-f) Fe3@SiO₂-R; g-h) Fe4-5h@SiO₂-R. Os parâmetros hiperfinos são compilados na tabela 6.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 6. Parâmetros hiperfinos dos espectros de Mössbauer das amostras Fe10@SiO₂-R, Fe3@SiO₂-R, Fe2@SiO₂-R e Fe4-5h@SiO₂-R. Os parâmetros listados são: deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS) e campo magnético hiperfino (H_{hf})

Amostra	Temp. (K)	Sub-espectro	^a IS (mm·s ⁻¹)	^a QS (mm·s ⁻¹)	^a H _{hf} (kOe)	Área (%)	Fase
Fe10@SiO ₂ -R	300	Sexteto1	-0,002	0,002	329,8	80,7	α-Fe
		Sexteto2	0,090	-0,213	250,4	19,3	Fe _{1-x} B _x
	77	Sexteto1	0,113	-0,002	339,2	66,1	α-Fe
		Sexteto2	0,197	-0,043	279,0	33,9	Fe _{1-x} B _x
Fe2@SiO ₂ -R	300	Dubleto1	0,329	0,942		38,2	Fe ³⁺
		Dubleto2	0,799	2,440		6,7	Fe ²⁺
		Sexteto	-0,493	0,091	307,7	55,1	Fe _{1-x} B _x
	77	Dubleto1	0,461	0,931		69,2	Fe ³⁺
		Dubleto2	1,065	2,608		13,0	Fe ²⁺
		Sexteto	0,585	-0,068	312,0	17,8	Fe _{1-x} B _x
Fe3@SiO ₂ -R	300	Dubleto1	0,407	0,905		71,8	Fe ³⁺
		Dubleto2	0,999	2,28		14,3	Fe ²⁺
		Sexteto	0,368	0,310	350,7	13,9	Fe _{1-x} B _x
	77	Dubleto1	0,485	0,983		72,2	Fe ³⁺
		Dubleto2	1,096	2,514		19,4	Fe ²⁺
		Sexteto	0,197	0,515	264,7	8,4	Fe _{1-x} B _x
Fe4-5h@SiO ₂ -R	300	Dubleto1	0,21	3,42	-	35,9	Fe _{1-x} B _x
		Dubleto2	0,35	0,90	-	53,1	Fe ³⁺
		Dubleto3	0,98	2,74	-	9,4	Fe ²⁺
		Sexteto	0,010	0,05	330,0	1,6	α-Fe
	77	Dubleto1	0,48	0,94	-	17,1	Fe ³⁺
		Dubleto2	0,46	1,00	-	30,4	Fe ³⁺
		Dubleto3	1,11	2,89	-	9,8	Fe ²⁺
		Sexteto1	0,05	0,25	341,0	1,4	α-Fe
		Sexteto2	0,38	-0,18	195,0	41,3	Fe _{1-x} B _x

^a Os erros estimado dos parâmetros hiperfinos são ±0,04 mm·s⁻¹ e ± 1 kOe.

Fonte: Elaborado pela autora.

O sexteto largo apresenta campo hiperfino (H_{hf}) de 265-350 kOe, IS = 0,19-0,58 mm·s⁻¹ e QS = 0,09-0,5 mm·s⁻¹ e tem sido atribuído na literatura a ferro não-cristalino em ambiente metálico podendo conter liga Fe_{1-x}B_x.^{113, 116} O deslocamento isomérico para o ferro não-cristalino é esperado ser maior que para a fase α-ferro como uma consequência do decréscimo do número de coordenação. O decréscimo do numero de átomos de ferro por unidade de volume no ferro amorfo aumenta a expansão radial dos elétrons de valência 4s o que causa um maior deslocamento isomérico comparado à fase α-Fe.¹¹⁷

O espectro da amostra Fe4-5h@SiO₂-R obtido a 300 K foi ajustado a três dubletos e um sexteto. O dupletto 1 apresentou IS = 0,21 mm·s⁻¹, QS = 3,42 mm·s⁻¹ e A = 35,9 % correspondendo a fase de liga Fe_{1-x}B_x.¹¹⁸ Os dubletos 2 e 3 apresentaram parâmetros característicos de íons Fe³⁺ e Fe²⁺, respectivamente, correspondendo em conjunto a uma área espectral de 62,5 %. O sexteto apresentou H_{hf} = 330 kOe, IS e QS ≈ 0 sendo atribuído a fase α-Fe e possui baixa área espectral (1,6 %). O espectro obtido a 77 K teve o melhor ajuste considerando três dubletos e dois sextetos. Os dubletos 1 e 2 foram atribuídos a presença de íons Fe³⁺ e equivalem a 47,5 % da área espectral. O dupletto 3 possui parâmetros hiperfinos característicos de íons Fe²⁺ e corrobora com o sub-espectro equivalente obtido a 300 K. O sexteto 1 corresponde à fase α-Fe com A = 1,4%. O sexteto 2 apresentou H_{hf} = 198 kOe e IS = 0,38 mm·s⁻¹ foi atribuído a liga Fe_{1-x}B_x e correspondeu a 41,3 % da área espectral.

Os teores de ferro e boro nas amostras foram determinados por ICP-AES e as frações molares calculadas (X_{Fe}^{total} e X_B) são mostradas na tabela 7. Observa-se que nas amostras Fe10@SiO₂-R, Fe2@SiO₂-R e Fe3@SiO₂-R as frações molares de boro foram próximas, entre 0,15 para a amostra obtida em água e 0,19 para as demais. A amostra Fe4-5h@SiO₂-R apresentou $X_B = 0,56$ indicando uma elevada proporção de liga. Com o intuito de estimar a proporção entre as fases de α-Fe e de liga Fe_{1-x}B_x e ainda estimar a composição mais aproximada da liga, as áreas dos espectros Mössbauer correspondentes à fase α-Fe foram consideradas. O cálculo da fração molar de ferro na fase α-Fe ($X_{Fe}^{\alpha Fe}$) e na fase de liga (X_{Fe}^{liga}) foram feitos empregando as equações (Eq. 19-20). A razão Fe/B considerando apenas a fração molar de ferro presente em liga (X_{Fe}^{liga}) é dada pela Eq. 21, e os valores obtidos foram aproximados para os inteiros mais próximos para propor a estequiometria estimada da liga apresentada na tabela 7.

$$X_{Fe}^{\alpha Fe} = X_{Fe}^{total} \times \text{área}_{\alpha Fe}(\%) / 100 \quad \text{Eq. 19}$$

$$X_{Fe}^{liga} = X_{Fe}^{total} - X_{Fe}^{\alpha Fe} \quad \text{ou} \quad X_{Fe}^{liga} = X_{Fe}^{total} \times \text{área}_{liga}(\%) / 100 \quad \text{Eq. 20}$$

$$\frac{X_{Fe}^{liga}}{X_B} = \text{razão} \frac{Fe}{B} \approx \text{número inteiro} \quad \text{Eq. 21}$$

Tabela 7. Frações molares de ferro e boro nas amostras recobertas com sílica submetidas a refluxo e estimativa da composição da liga.

Amostra	X_{Fe}^{total}	X_B	^a Composição estimada a 300 K					^a Composição estimada a 77 K				
			A (%)	$c_{X_{Fe}^{\alpha Fe}}$	$c_{X_{Fe}^{liga}}$	$d \frac{X_{Fe}^{liga}}{X_B}$	^d Esteq.	A (%)	$X_{Fe}^{\alpha Fe}$	X_{Fe}^{liga}	$d \frac{X_{Fe}^{liga}}{X_B}$	^d Esteq.
Fe10@SiO ₂ -R	0,85	0,15	^e 80,7	0,69	0,16	1,1	FeB	66,1	0,56	0,29	1,9	Fe ₂ B
Fe2@SiO ₂ -R	0,81	0,19	^f 55,1	-	0,45	2,4	Fe ₂ B	17,8	-	0,14	0,7	FeB
Fe3@SiO ₂ -R	0,81	0,19	^f 13,9	-	0,11	0,6	FeB ₂	8,4	-	0,07	0,4	FeB ₃
Fe4-5h@SiO ₂ -R	0,44	0,56	^f 35,9	0,01	0,16	0,3	FeB ₃	41,3	0,01	0,18	0,3	FeB ₃

^acomposição da liga de Fe_{1-x}B_x estimada a partir das áreas dos espectros Mössbauer dados na tabela 6.

^bfração molar total de ferro medida por ICP-AES.

^cfração molar de ferro na fase de α -Fe e em liga de Fe_{1-x}B_x estimadas a partir dos espectros de Mössbauer.

^drazão Fe/B e estequiometria mais próxima das estimativas realizadas.

^eA (%) é a área espectral correspondente a fase α -Fe.

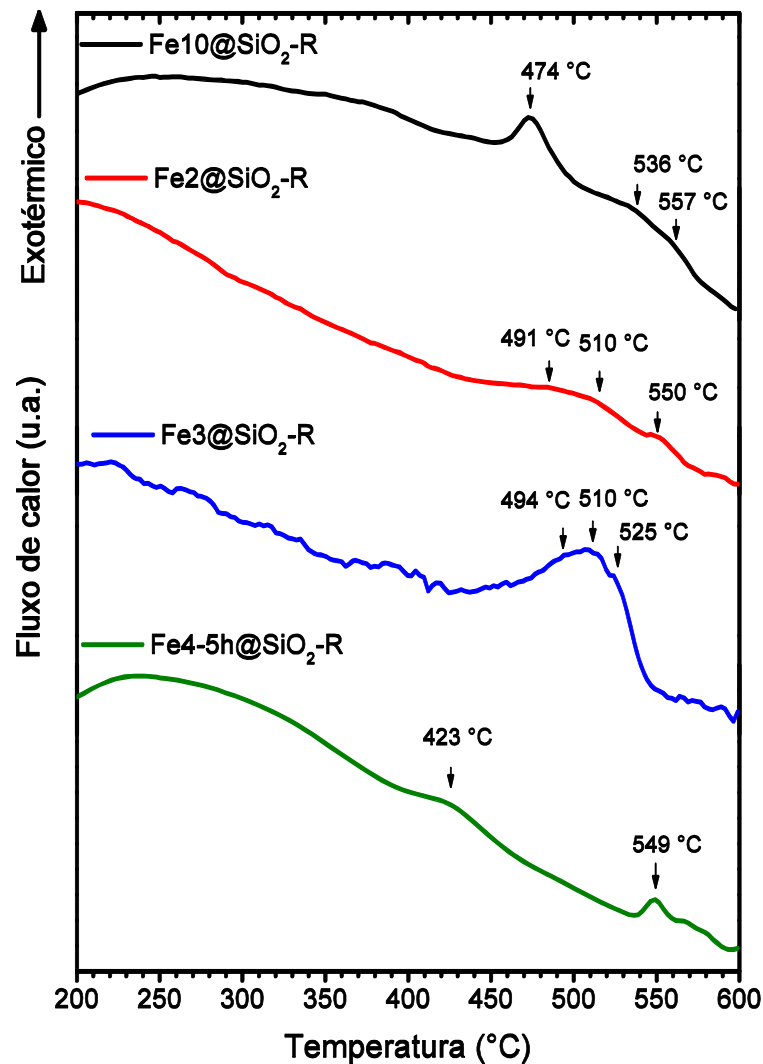
^fA (%) é a área espectral correspondente a fase Fe_{1-x}B_x.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores estimados, apresentados na tabela 7, mostram que a fração da fase α -Fe presente nas amostras é sensível ao meio utilizado na síntese das partículas metálicas. Esta fase foi identificada nas amostras Fe10@SiO₂-R e Fe4-5h@SiO₂-R, sendo maior a fração encontrada para a amostra sintetizada em água. Concomitante ao decréscimo da fração molar de α -Fe é observado o aumento da fração molar de Fe_{1-x}B_x. Para a amostra Fe4-5h@SiO₂-R a composição estimada por ambos os espectros (medidos a 300K e 77K) foi a mesma, sendo obtida relação estequiométrica FeB₃. Para as amostras Fe10@SiO₂-R, Fe2@SiO₂-R e Fe3@SiO₂-R as composições estimadas variaram quando foram consideradas as áreas espectrais obtidas a 300 K ou a 77 K. As relações estequiométricas estimadas foram: FeB e Fe₂B para Fe10@SiO₂-R; Fe₂B e FeB para Fe2@SiO₂-R; FeB₂ e FeB₃ para Fe3@SiO₂-R. Esses resultados sugerem que as ligas formadas nos solvente TTEG e TGL (de maior cadeia carbônica) são mais ricas em boro que as obtidas em água e EG.

Foram realizadas análises de DSC para caracterizar o processo de cristalização das nanopartículas de ferro metálico produzidas nos vários solventes. A figura 21 mostra as curvas de DSC das amostras submetidas a refluxo durante a etapa de recobrimento com sílica Fe10@SiO₂-R, Fe2@SiO₂-R, Fe3@SiO₂-R e Fe4-5h@SiO₂-R.

Figura 21. Curvas de DSC das amostras recobertas com sílica.

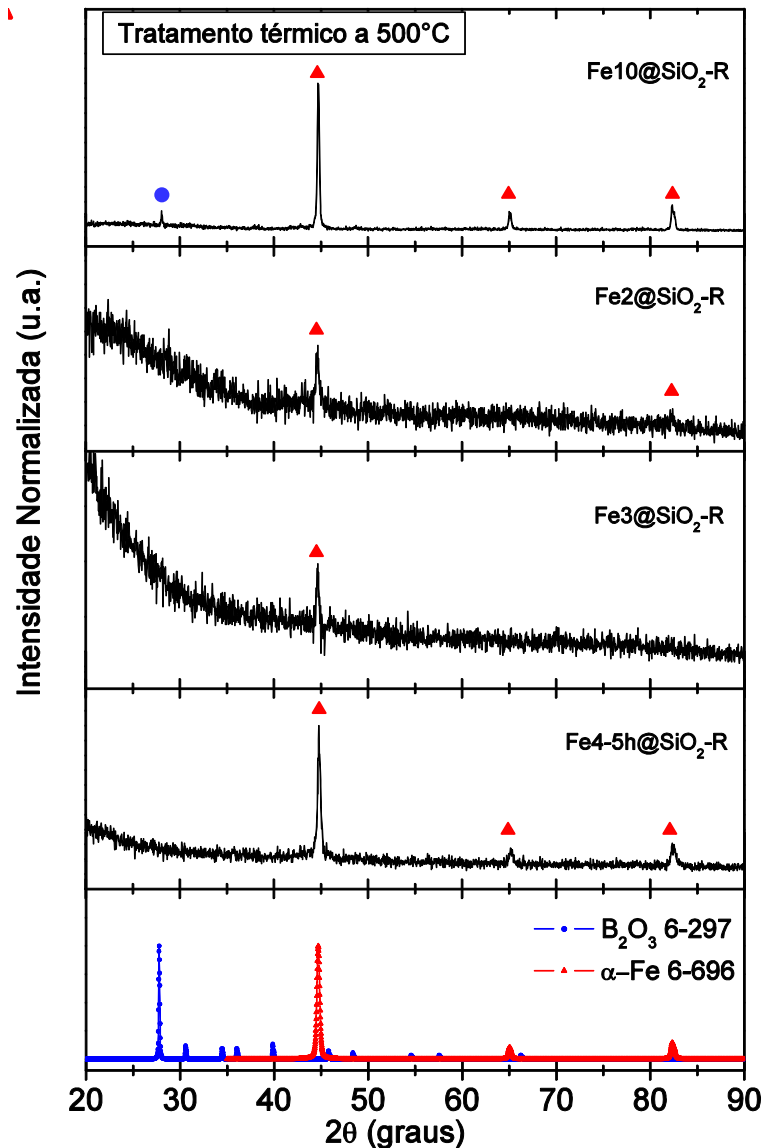


Fonte: Elaborado pela autora.

Todas as curvas apresentam picos exotérmicos bastante alargados em temperaturas entre 423-550 °C. O alargamento dos picos de cristalização tem sido atribuído por vários autores a uma distribuição não uniforme dos átomos de boro no interior da liga $Fe_{1-x}B_x$.¹¹⁹ Dessa forma os átomos de ferro com poucos átomos metaloides vizinhos cristalizam primeiro, formando cristalitos de α -Fe. Os átomos de ferro com muitos átomos de boro vizinhos são relativamente estáveis e cristalizam somente em temperaturas mais elevadas com a formação de boretos.^{119, 120} Nas amostras estudadas é possível observar o primeiro evento de cristalização entre 423-510 °C atribuído à cristalização de α -Fe e um segundo evento entre 525-550 °C possivelmente devido à cristalização da liga de Fe-B. O aumento da estabilidade térmica de boretos com o teor de boro tem sido observado na literatura para o ferro^{69, 120}, cobalto¹²¹ e níquel¹²².

A figura 22 mostra os difratogramas de raios X das amostras Fe10@SiO₂-R, Fe2@SiO₂-R, Fe3@SiO₂-R e Fe4-5h@SiO₂-R após o recozimento a 500 °C por 30 min em forno com atmosfera de Ar.

Figura 22. Difratogramas de raios X das amostras recobertas com sílica após tratamento térmico a 500 °C.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em todas as amostras a cristalização da fase α -Fe pode ser confirmada sendo observadas as reflexões características em 44,8° (110), 65,11° (200) e 82,4° (211). A amostra Fe10@SiO₂-R apresentou uma reflexão em 28,1° correspondente ao plano (310) da fase B₂O₃ (JCPDS 6-297). A ausência de reflexões características da fase cristalinas de óxido de ferro nos padrões de difração das amostras recozidas indica que os eventos observados pelas curvas de DSC correspondem à

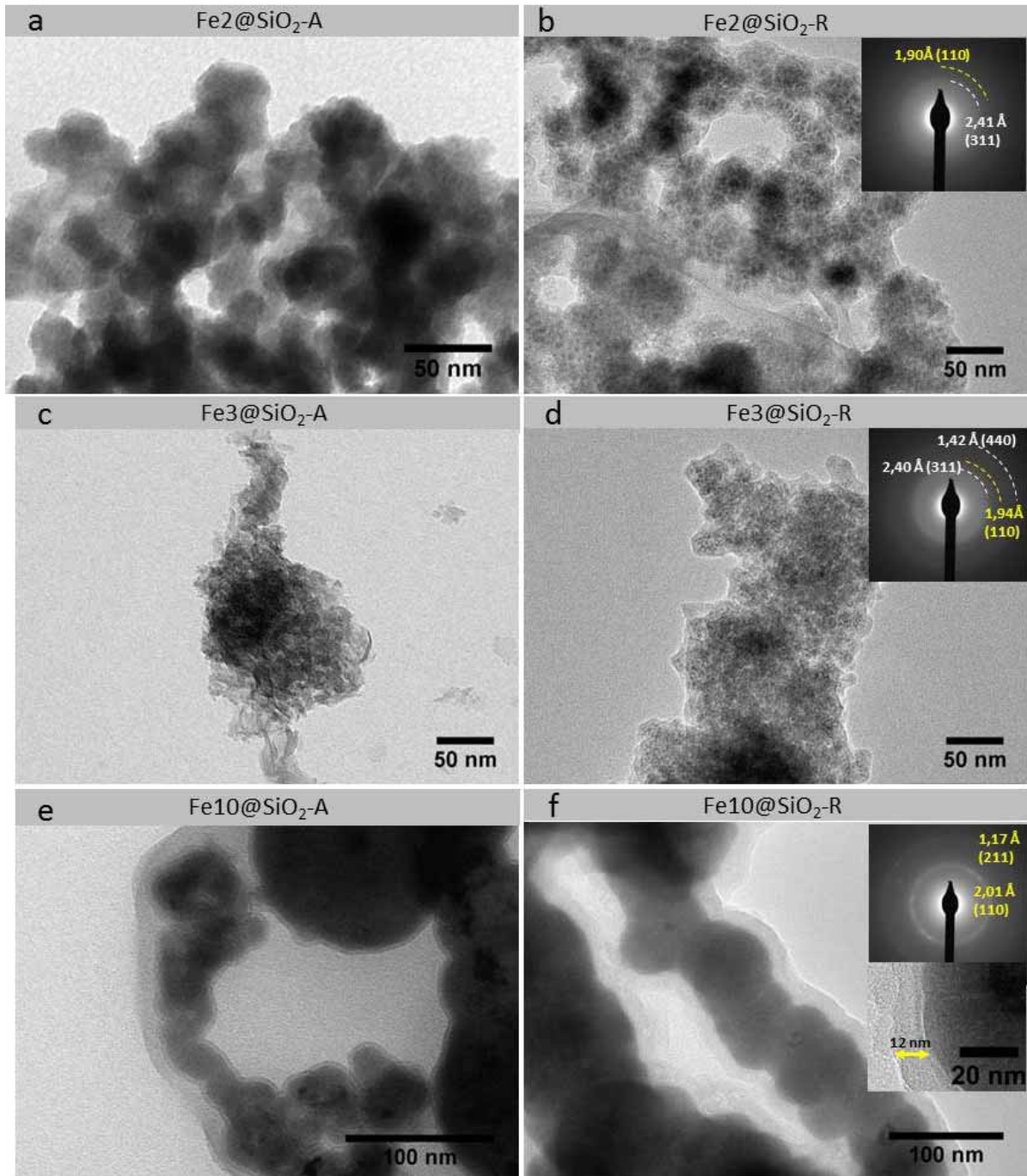
cristalização das fases amorfas e não a oxidação. A ausência de reflexões características de fase Fe-B é coerente com as segundas temperaturas de cristalização observadas pelas curvas de DSC, havendo a necessidade de posterior realização de recozimento em temperaturas mais elevadas para verificação da cristalização dessa fase.

As nanopartículas sintetizadas em água possuem elevada interação magnética e separam rapidamente do líquido dispersante enquanto que aquelas sintetizadas em EG, TTEG e TGL são facilmente dispersas em um meio líquido. Os comportamentos magnético e coloidal somados às observações acerca da reatividade das partículas obtidas sugerem que o solvente tem grande influência sobre o tamanho das nanopartículas produzidas. No aspecto geral, as nanopartículas formaram agregados grandes e interconectados por camadas de sílica, as quais são evidenciadas nas imagens de microscopia eletrônica pelas regiões mais claras devido ao contraste de massa.

A morfologia e o tamanho das nanopartículas sintetizadas foram acessados por análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de varredura (SEM). A figura 23 apresenta imagens de TEM de campo claro das amostras sintetizadas nos solventes EG, TTEG e água após a etapa de recobrimento com sílica. O aquecimento a refluxo em etanol (70 °C) durante a etapa de recobrimento contribuiu para aumentar a espessura da camada de sílica nas amostras. Com o aquecimento as reações de policondensação da sílica são favorecidas o que reduz a porosidade do revestimento e prolonga a estabilidade do caroço metálico contra a oxidação.²⁵

As imagens das amostras Fe₂@SiO₂-A e Fe₃SiO₂-A (figura 23a e 23c) revelam a presença agregados da ordem de 10 a 30 nm, contudo, a superfície de contorno de grão não é claramente visualizada a partir das imagens possivelmente devido superposição dos agregados. Observou-se que os agregados são constituídos por inúmeras nanopartículas menores, da ordem de 2 a 4 nm, arranjadas no interior dos mesmos. Essas nanopartículas são visualizadas nas amostras que foram aquecidas a refluxo, Fe₂@SiO₂-R e Fe₃SiO₂-R (figura 23b e 23d), onde a separação entre elas é mais evidente.

Figura 23. Imagens de TEM de campo claro das amostras de ferro recobertas com sílica. Amostras obtidas em EG: a) $\text{Fe}_2\text{SiO}_2\text{-A}$; b) $\text{Fe}_2\text{SiO}_2\text{-R}$; em TTEG: c) $\text{Fe}_3\text{SiO}_2\text{-A}$; d) $\text{Fe}_3\text{SiO}_2\text{-R}$; em água: e) $\text{Fe}_{10}\text{SiO}_2\text{-A}$; f) $\text{Fe}_{10}\text{SiO}_2\text{-R}$. Inserções nas figuras à direita são imagens do padrão SAED.



Fonte: Elaborado pela autora.

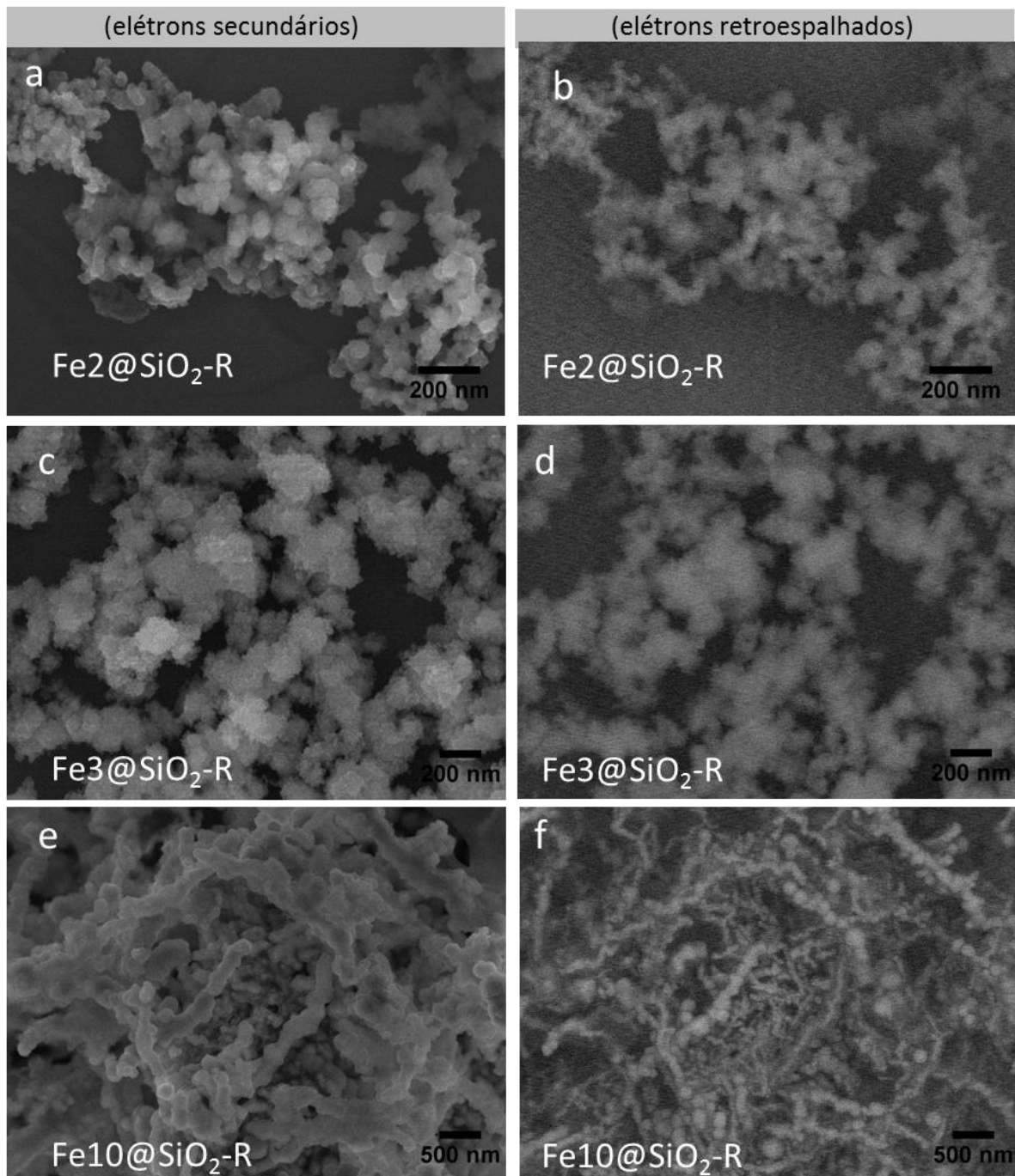
Os padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED) das amostras $\text{Fe}_2\text{@SiO}_2\text{-R}$ e $\text{Fe}_3\text{SiO}_2\text{-R}$ (inserção nas figuras 23b e 23d) apresentou zonas concêntricas contínuas características de materiais não-cristalinos. Foi possível distinguir distâncias interplanares correspondentes aos planos (311) e (440)

da fase magnetita e ao plano (110) da fase de α -Fe, de acordo com as cartas JCPDF 19-629 e JCPDF 6-696, respectivamente.

Nas amostras sintetizadas em água, Fe₁₀@SiO₂-A e Fe₁₀SiO₂-R (Fig. 23e-f), são observados principalmente aglomerados os quais apresentam formações do tipo cadeia devido as fortes interações magnéticas entre as nanopartículas. As partículas são bastante polidispersas e possuem diâmetros da ordem de 30 a 120 nm. Com base nas análises de DRX e espectroscopia Mössbauer, as partículas visualizadas nas imagens de TEM são compostas por cristalitos de α -Fe e uma fase amorfa de Fe-B. As imagens evidenciam que o recobrimento de sílica apresentou espessura de 9 a 18 nm sendo mais uniforme para a amostra submetida a refluxo (Fe₁₀SiO₂-R) em comparação à amostra sintetizada na temperatura ambiente Fe₁₀@SiO₂-A. Foi possível visualizar na imagem da amostra Fe₁₀@SiO₂-A (figura 23e) a existência de uma camada de óxido com espessura de cerca de 3 nm ao redor das nanopartículas, a qual não foi observada na amostra Fe₁₀SiO₂-R (figura 23f). O padrão SAED da amostra Fe₁₀SiO₂-R foi característico de partículas policristalinas sendo possível distinguir apenas os planos (110) e (211) da fase α -Fe. Esses resultados indicam que a metodologia de recobrimento com sílica envolvendo a etapa de refluxo foi a mais adequada para preservação de nanopartículas de ferro metálico contra oxidação à atmosfera ambiente.

A figura 24 apresenta imagens de SEM nos modos de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados das amostras Fe₂SiO₂-R, Fe₃SiO₂-R, Fe₁₀SiO₂-R. Através das imagens de elétrons secundários (esquerda, Fig. 24a, 24c, 24 e) são observados agregados com morfologia aproximadamente esférica e com tamanhos da ordem de 60, 140 e 200 nm para Fe₂SiO₂-R, Fe₃SiO₂-R, Fe₁₀SiO₂-R respectivamente. Observa-se nas imagens das figuras 24a e 24c que os agregados nas amostras Fe₂SiO₂-R e Fe₃SiO₂-R apresentam maior textura na superfície enquanto que os da amostra Fe₁₀SiO₂-R possuem uma superfície mais lisa.

Figura 24. Imagens de SEM de elétrons secundários (esquerda) e elétrons retroespalhados (direita) das amostras recobertas com sílica recozidas a 70 °C. a-b) Fe35; c-d) Fe34; e-f) Fe33



Fonte: Elaborado pela autora.

Nas imagens de elétrons retroespalhados (direita, figuras 24b, 24d e 24f) é possível visualizar diferenças de contraste com o número atômico, sendo as regiões mais claras são compostas pelo elemento mais pesado. A presença de partículas de ferro metálico no interior dos agregados foi confirmada, sendo obtida maior diferença de contraste para partículas maiores e agregados pequenos, como nas amostras

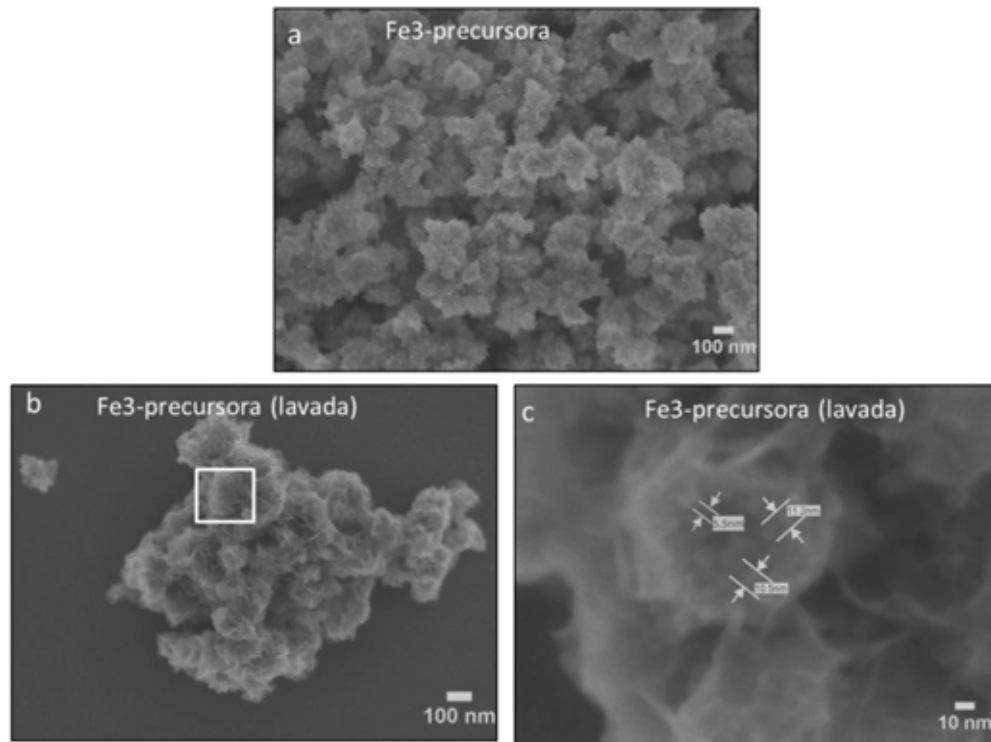
Fe₂SiO₂-R e Fe₁₀SiO₂-R (figuras 24b e 24f). Na amostra Fe₃SiO₂-R, não foi possível distinção de nanopartículas de ferro no interior dos agregados possivelmente devido maior espessura da sílica e partículas do caroço pequenas.

A amostra Fe₃@SiO₂-R apresentou maior rugosidade superficial em relação às demais (figura 24c) e esse aspecto parece estar relacionado à estrutura das partículas de ferro metálico precursoras, as quais foram sintetizadas em TTEG. A figura 25a mostra imagens de SEM das partículas de ferro metálico usadas na preparação da amostra Fe₃@SiO₂-R antes da etapa de recobrimento com sílica. Observa-se a presença de aglomerados decorados com muitas nanopartículas esféricas, com tamanhos que variam de 2-10 nm. Após a aplicação de mais etapas de lavagem das partículas precursoras com etanol as nanopartículas esféricas são removidas sendo revelada uma estrutura intrincada composta por placas interconectadas formando canais, semelhante a pétalas em uma flor (figura 25b). A imagem de FEG-SEM de alta magnificação (fig 25c) mostra nanopartículas remanescentes nos canais formados pela estrutura de flor.

No processo de recobrimento com sílica empregado neste trabalho, a primeira etapa consiste em funcionalizar as partículas de ferro metálico com APTES. As nanopartículas menores quando funcionalizadas com APTES podem adquirir estabilidade coloidal e migrar para o volume da dispersão em etanol. Assim, tanto as nanopartículas menores quanto a superfície tridimensional são funcionalizadas pelo APTES. Durante a etapa de crescimento da sílica, segunda etapa, as reações de condensação podem conduzir novamente a formação de aglomerados e as nanopartículas podem ser aprisionadas na superfície e nos canais da estrutura de flor. As partículas recobertas com sílica resultantes apresentam rugosidade superficial como à mostrada na figura 24c.

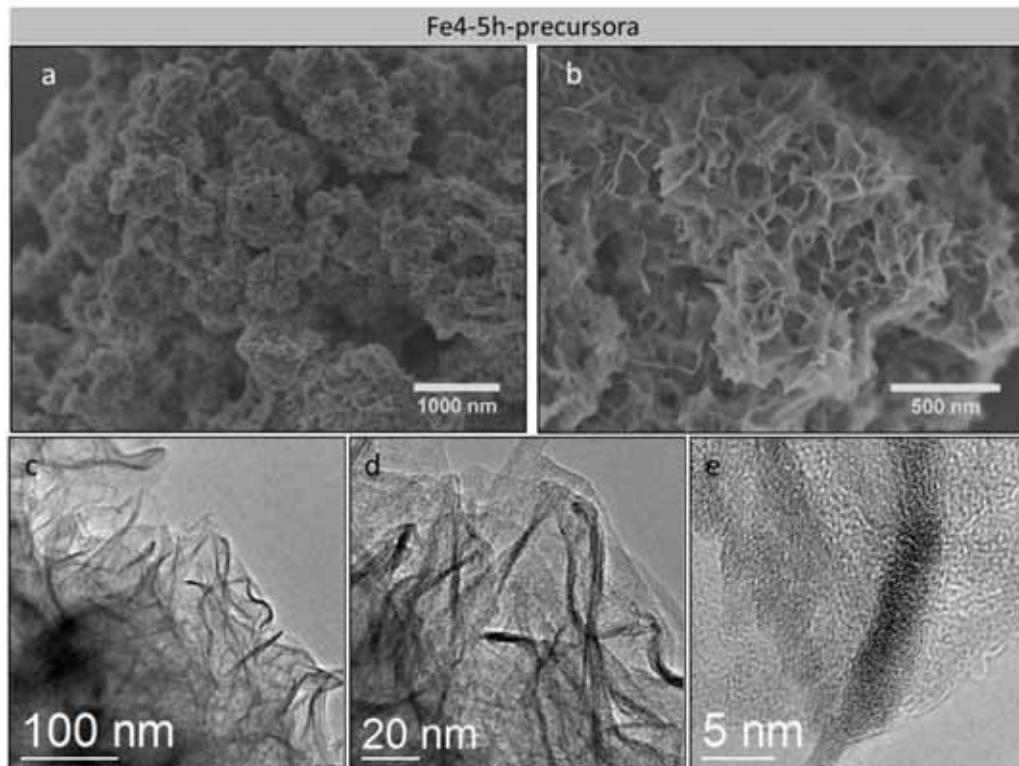
A formação de estrutura de flor também foi observada para as partículas de ferro metálico precursoras preparadas em TGL, amostra Fe₄-5h@SiO₂-R (figura 26).

Figura 25. Imagens de SEM da partícula precursora usada na preparação da amostra Fe3@SiO₂-R. a) partícula precursora como utilizada; b) partícula precursora após mais etapas de lavagem com etanol; c) imagem de alta magnificação da região selecionada em (b).



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 26. Imagens de SEM da partícula precursora usada na preparação da amostra Fe4-5h@SiO₂-R. a) baixa magnificação; b) alta magnificação. c, d, e) Imagens de HR-TEM

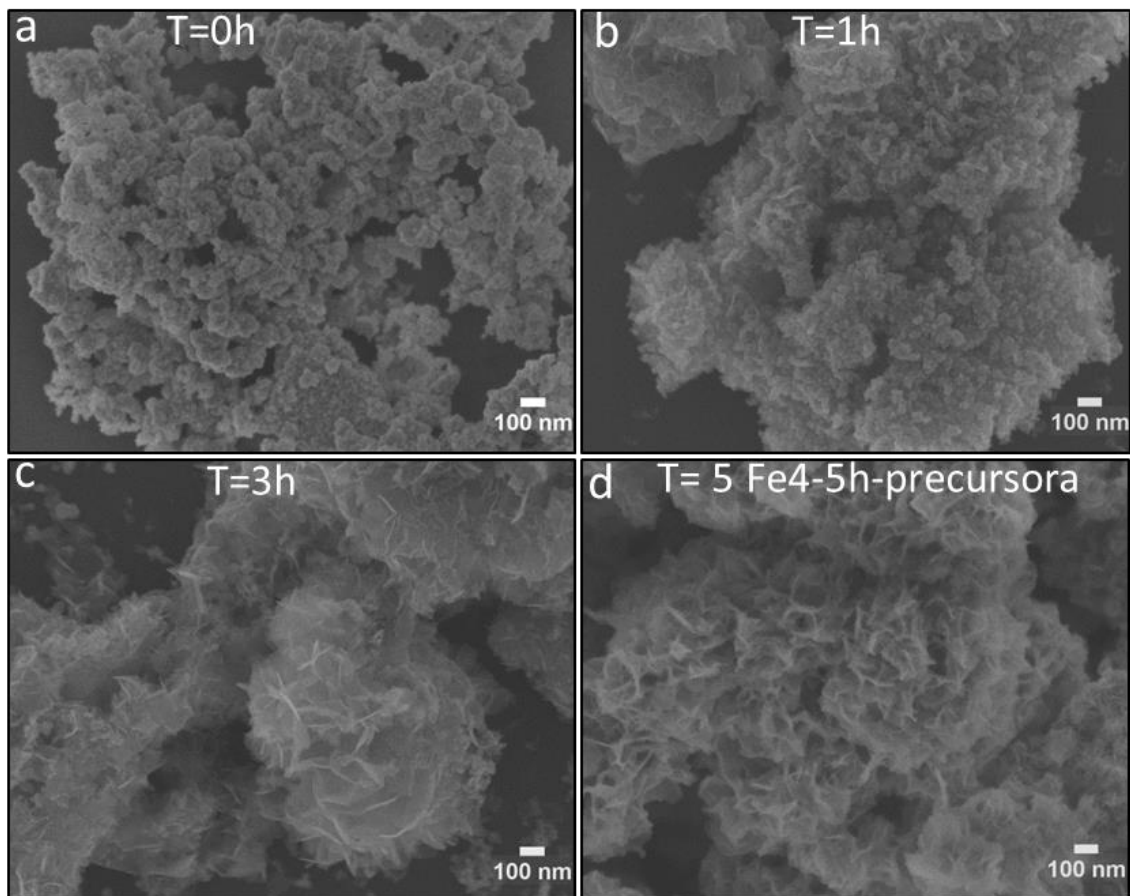


Fonte: Elaborado pela autora.

A estrutura de flor é aparente nas partículas como utilizadas, ou seja, sem a necessidade de etapas de lavagens com etanol adicionais, como foi necessário para a amostra sintetizada em TTEG. As imagens de HR-TEM (figura 26c, 26d e 26e) mostra placas interconectadas formando um arranjo irregular das estruturas. A ausência de espaçamentos interplanares periódicos na imagem de HRTEM, figura 26, é condizente com a estrutura não-cristalina dessas partículas.

A figura 27 mostra imagens de SEM das partículas Fe4-5h-precursora sintetizada em TGL para as quais alíquotas foram retiradas e analisadas em vários tempos durante a reação: 0 h (logo após adição do redutor), 1h, 3h e 5h (partícula precursora utilizada na etapa de recobrimento com sílica).

Figura 27. Imagens de SEM da partícula Fe4-5h-precursora obtidas em vários tempos reacionais. a) T=0h (após adição do redutor); b) após 1h; c) após 3h; d) após 5h Fe4-5h-precursora



Fonte: Elaborado pela autora.

No início da reação ($T=0$) foram observadas grandes quantidades de nanopartículas esféricas acumuladas na superfície e canais das estruturas do tipo flor. Com o curso da reação observa-se uma redução gradativa da quantidade de nanopartículas e maior definição das estruturas do tipo flor. Ao final da reação não foram observadas nanopartículas em meio às estruturas (figura 27d).

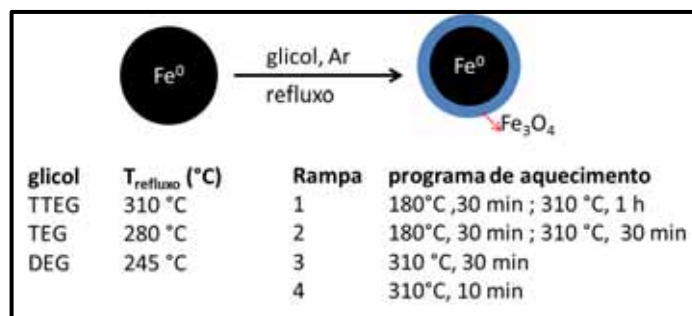
Esses resultados indicam que: 1) há a formação de nanopartículas e de estruturas do tipo flor já nos primeiros estágios da reação tendo em vista que a formação de sólido após a adição do boroidreto é instantânea. 2) durante os períodos posteriores ocorre a evolução das estruturas do tipo flor em detrimento das nanopartículas esféricas (maturação de Ostwald). Esse comportamento é semelhante ao obtido por Zhong *et al.*¹²³ onde foi observada a formação de nanoflores de óxido de ferro mediada por EG e ureia. Fatores como a natureza dos solventes utilizados, temperatura e excesso de NaBH_4 presente no meio reacional são aparentemente determinantes na formação das estruturas do tipo flor. Ambos TTEG e TGL possuem elevada afinidade de coordenação com o ferro, podendo formar alcóxidos de ferro em solução e contribuir para a dissolução das nanopartículas primárias. O excesso de NaBH_4 além de tornar o meio redutor também aumenta a basicidade, propiciando a precipitação do alcóxido de ferro da solução. Assim, com um tempo de maturação adequado, somente estruturas do tipo flor são obtidas. Nanoestruturas do tipo flor também foram obtidas por Li *et al.*¹²⁴ em liga Fe-B obtida por síntese em estado sólido empregando cloreto de ferro e NaBH_4 como precursores. Tong *et al.*¹²⁵ e Xu *et al.*¹²⁶ observaram nanoestruturas mesoporosas para ligas de Co-B.

4.2. Nanopartículas de ferro metálico passivadas com magnetita

A metodologia descrita nesse trabalho para passivação das nanopartículas de ferro metálico com uma camada de magnetita foi baseada no trabalho de Wan e Cai⁹⁴, onde os autores descrevem a formação de nanopartículas de magnetita aquecendo-se $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em TEG. A passivação das partículas de ferro metálico tem como objetivo induzir a oxidação controlada da superfície metálica evitando assim a formação de produtos de oxidação não magnéticos. Nesse intuito, partículas de ferro

metálico foram inicialmente sintetizadas nos meios: água, TTEG e TGL; posteriormente foram aquecidas em temperatura de refluxo em um solvente glicol que pode ser TTEG, TEG ou DEG (figura 28). O TTEG foi o primeiro glicol utilizado na etapa de passivação, sendo o solvente escolhido na investigação das variáveis de síntese tais como adição de precursor ferro, programa de aquecimento e tipo de partícula precursora. As condições de síntese dos sólidos foram descritas na Tabela 3.

Figura 28. Representação esquemática da formação de estruturas $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ durante a etapa de passivação.

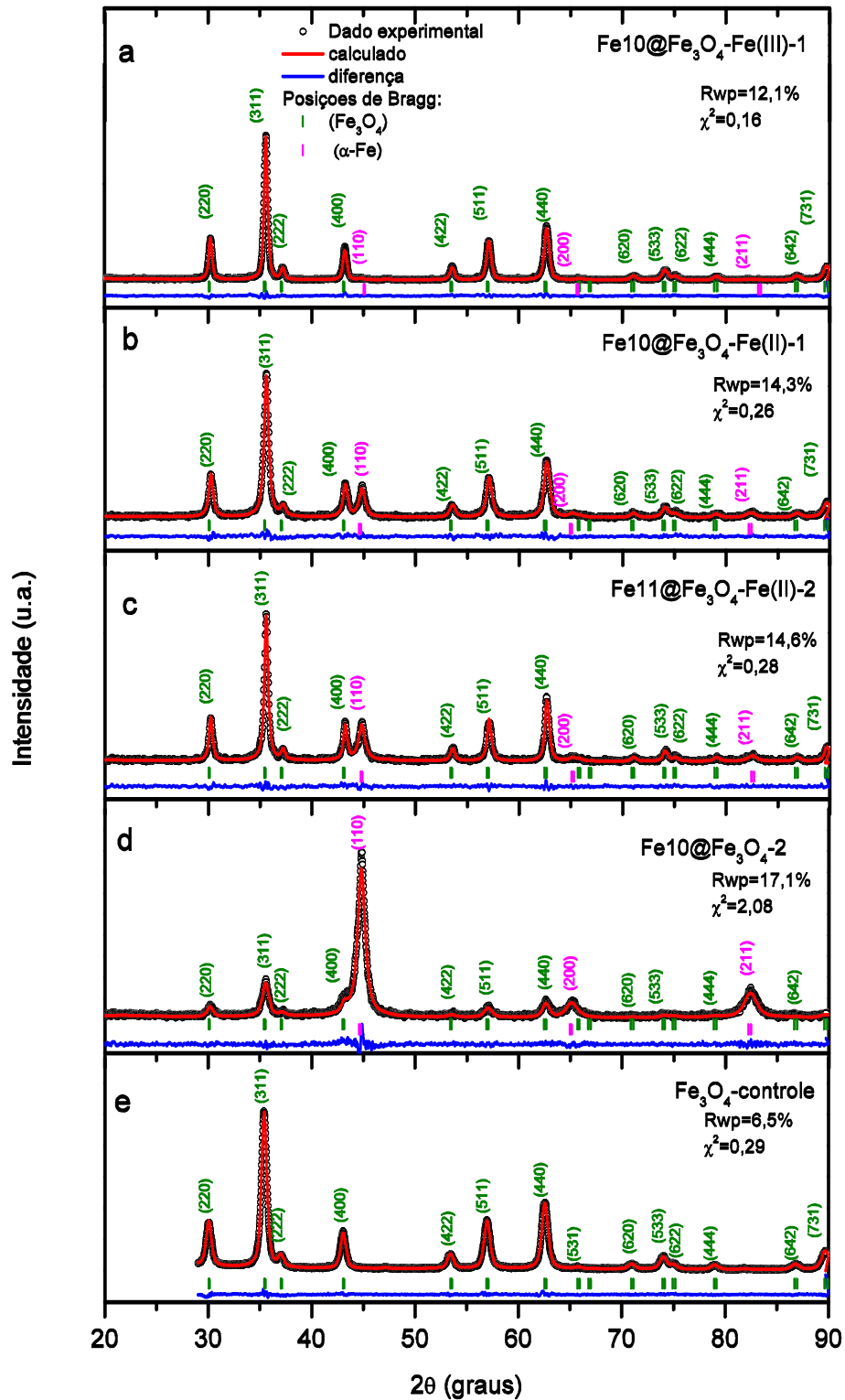


Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.1. Efeito da adição de precursor de ferro e do programa de aquecimento

A primeira variável de síntese investigada foi a adição de precursor de ferro $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ou $\text{Fe}(\text{acac})_2$ em TTEG para passivação de nanopartículas de ferro metálico produzidas em meio aquoso. A figura 29 mostra os difratogramas de raios X das amostras passivadas $\text{Fe}_{10}\text{@Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe(III)-1}$, $\text{Fe}_{10}\text{@Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe(II)-1}$, $\text{Fe}_{11}\text{@Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe(II)-2}$, $\text{Fe}_{10}\text{@Fe}_3\text{O}_4\text{-2}$ e da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-controle}$. Os padrões de difração observados foram refinados pelo método de Rietveld tomando-se como referência cristalográfica os grupos espaciais Im-3m e Fd3m relativos às fases $\alpha\text{-Fe}$ e espinélio invertido magnetita, respectivamente.

Figura 29. Difratomogramas de raios X das amostras passivadas refinados pelo método de Rietveld. a) Fe10@Fe₃O₄-Fe(III)-1; b) Fe10@Fe₃O₄-Fe(II)-1; c) Fe11@Fe₃O₄-Fe(II)-2; d) Fe10@Fe₃O₄-2; e) Fe₃O₄-controle.



A figura 29 mostra o padrão calculado, a diferença entre as intensidades observada e calculada e os parâmetros de qualidade do refinamento R_{wp} e χ^2 . As

reflexões em 30,2° (220), 35,6° (311), 37,2° (222), 43,2° (400), 53,6° (422), 57,1° (511), 62,6° (440), 71,2° (620), 74,2° (533) e 75,1° (622) foram atribuídas à fase espinélio invertido magnetita (JCPDF 19-629) e as reflexões em 44,8° (110), 65,3° (200) e 82,5° (211) à fase cúbica α -Fe (JCPDF 65-4899). O padrão de difração das partículas precursoras de ferro metálico é similar ao observado para a amostra Fe10@SiO₂-R (mostrado na figura 19). A tabela 8 mostra os valores de parâmetro de rede (a) e de fração em massa obtidos para ambas as fases a partir do refinamento de Rietveld. Observa-se que os valores de parâmetro de rede obtidos concordam com os padrões da literatura ($a = 2,8664$ para α -Fe, JCPDF 19-629, e $a = 8,396$ para Fe₃O₄, JCPDF 65-4899).

Tabela 8. Parâmetro de rede (a) e frações mássicas de fases magnetita e α -Fe em amostras passivadas na presença de precursor de ferro.

Amostra	α -Fe		Fe ₃ O ₄	
	a (Å)	Fração em massa (%)	a (Å)	Fração em massa (%)
Fe10@Fe ₃ O ₄ -Fe(III)-1	2,844(1)	0,6(3)	8,3999(1)	99,4(1)
Fe10@Fe ₃ O ₄ -Fe(II)-1	2,8706(3)	10,5(1)	8,4046(3)	89,51(4)
Fe11@Fe ₃ O ₄ -Fe(II)-2	2,8632(3)	18,5(2)	8,4004(2)	81,44(7)
Fe10@Fe ₃ O ₄ -2	2,8690(2)	72,5(1)	8,4005(9)	27,5(2)
Fe ₃ O ₄ -controle	-	-	8,3954(2)	-

Fonte: Elaborado pela autora.

Através da análise quantitativa de fases, calculadas pelo formalismo de Hill e Howard implementado no programa GSAS¹⁰¹, foi possível determinar a fração em massa das fases α -Fe e Fe₃O₄ presente nas amostras passivadas. Observa-se que a adição do precursor de ferro na etapa de passivação proporcionou a formação de magnetita como fase majoritária (99-81%).

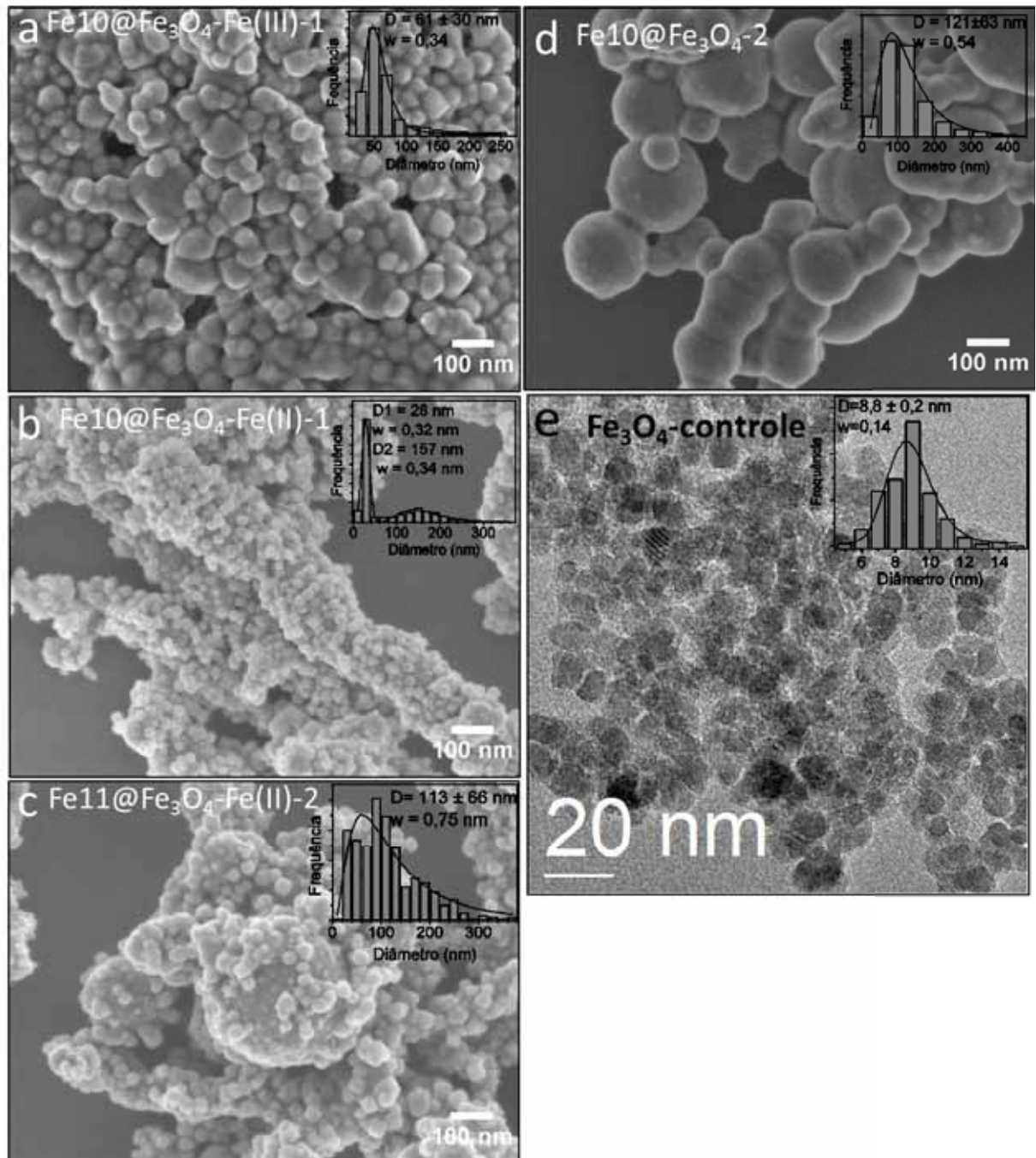
A menor fração remanescente de α -Fe na amostra Fe10@Fe₃O₄-Fe(III)-1 foi atribuída à reação de oxirredução entre os íons Fe³⁺ e sua forma zero valente (Fe⁰)¹²⁷ após a adição de 2 mmol do precursor Fe(acac)₃ à dispersão de nanopartículas de ferro metálico. Observou-se após a mistura dos reagentes, na presença das

nanopartículas metálicas, a mudança da coloração vermelha da solução $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em TTEG para verde, característica de íons Fe^{2+} . Após o aquecimento da suspensão a refluxo (1h) os íons em solução precipitaram na fase magnetita. Para comparação, a utilização da mesma quantidade em mols do precursor $\text{Fe}(\text{acac})_2$ na preparação da amostra $\text{Fe10@Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe(II)-1}$, conduziu a uma menor fração de magnetita (89,5%). A redução da quantidade de precursor $\text{Fe}(\text{acac})_2$ e do tempo de refluxo à metade (1 mmol e 30 min) na preparação da amostra $\text{Fe11@Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe(II)-2}$ não levou a redução significativa da fração de magnetita, sugerindo a possível influência de outros fatores além da adição de precursor de ferro e tempo de refluxo na formação do óxido. Para verificar essa hipótese a amostra $\text{Fe10@Fe}_3\text{O}_4\text{-2}$ foi preparada sem a adição de precursor de ferro, aquecendo-se as nanopartículas metálicas a refluxo em TTEG por 30 min. O padrão de difração observado na figura 29d mostra a presença da fase magnetita na amostra sendo a fração em massa calculada pelo refinamento de 27,5 %. Esse resultado evidencia que há a formação de óxido pelo simples aquecimento das nanopartículas à temperatura de refluxo em TTEG.

A figura 30 mostra imagens de FEG-SEM das amostras precipitadas em água após serem passivadas. Os histogramas descrevendo as distribuições de tamanhos de partículas foram ajustados a uma distribuição do tipo log-normal e são mostrados inseridos nas imagens. A amostra $\text{Fe10@Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe(III)-1}$ (figura 30a), na qual foi utilizado o precursor $\text{Fe}(\text{acac})_3$, apresentou diâmetro médio de 61 ± 30 nm, menor comparado a amostras similares ou a partícula precursora e não foram observadas as formações do tipo cadeia, a qual é atribuída às interações dipolar magnéticas entre partículas.¹⁰⁹ Durante a etapa de recozimento a adição de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dissolveu parte das partículas de ferro devido à reações redox e os íons em solução precipitam como óxido quando o sistema é aquecido a temperatura elevada.⁵²

A adição de precursor de ferro(II) (amostras $\text{Fe10@Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe(II)-1}$ e $\text{Fe11@Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe(II)-2}$) contribui para formação de partículas com forma transiente entre esfera e cúbica com diâmetros de aproximadamente 25 nm e menor distribuição de tamanhos. O número de cubos aumenta com o aumento da quantidade de precursor utilizada.

Figura 30. Imagens de SEM das amostras passivadas com e sem adição de precursor de ferro e imagem de TEM da amostra Fe_3O_4 -controle. Os histogramas obtidos da distribuição de tamanhos de partículas são inseridos em cada imagem.



Fonte: Elaborado pela autora

As partículas maiores favorecem formações do tipo cadeia devido a forte interação dipolar magnética e atração das partículas menores para sua superfície. Na amostra $\text{Fe}_{11}@Fe_3O_4\text{-Fe(II)-2}$ (figura 30c) são observados partículas com diâmetros médios de 113 nm parcialmente recobertas com cubos e na amostra

Fe10@Fe₃O₄-Fe(II)-1 (figura 30b) observa-se partículas totalmente recobertas. Sem a adição do precursor na etapa de recozimento (figura 30d) são observadas partículas esféricas que apresentam alta distribuição de tamanhos e diâmetros médios de 121 nm. A amostra Fe₃O₄-controle (figura 30e), produzida pelo aquecimento a refluxo do Fe(acac)₃ na ausência de nanopartículas metálicas apresentou nanopartículas de magnetita esféricas com diâmetro médio de 8,8 ± 0,2 nm.

4.2.2. Efeito do agente de superfície e do programa de aquecimento

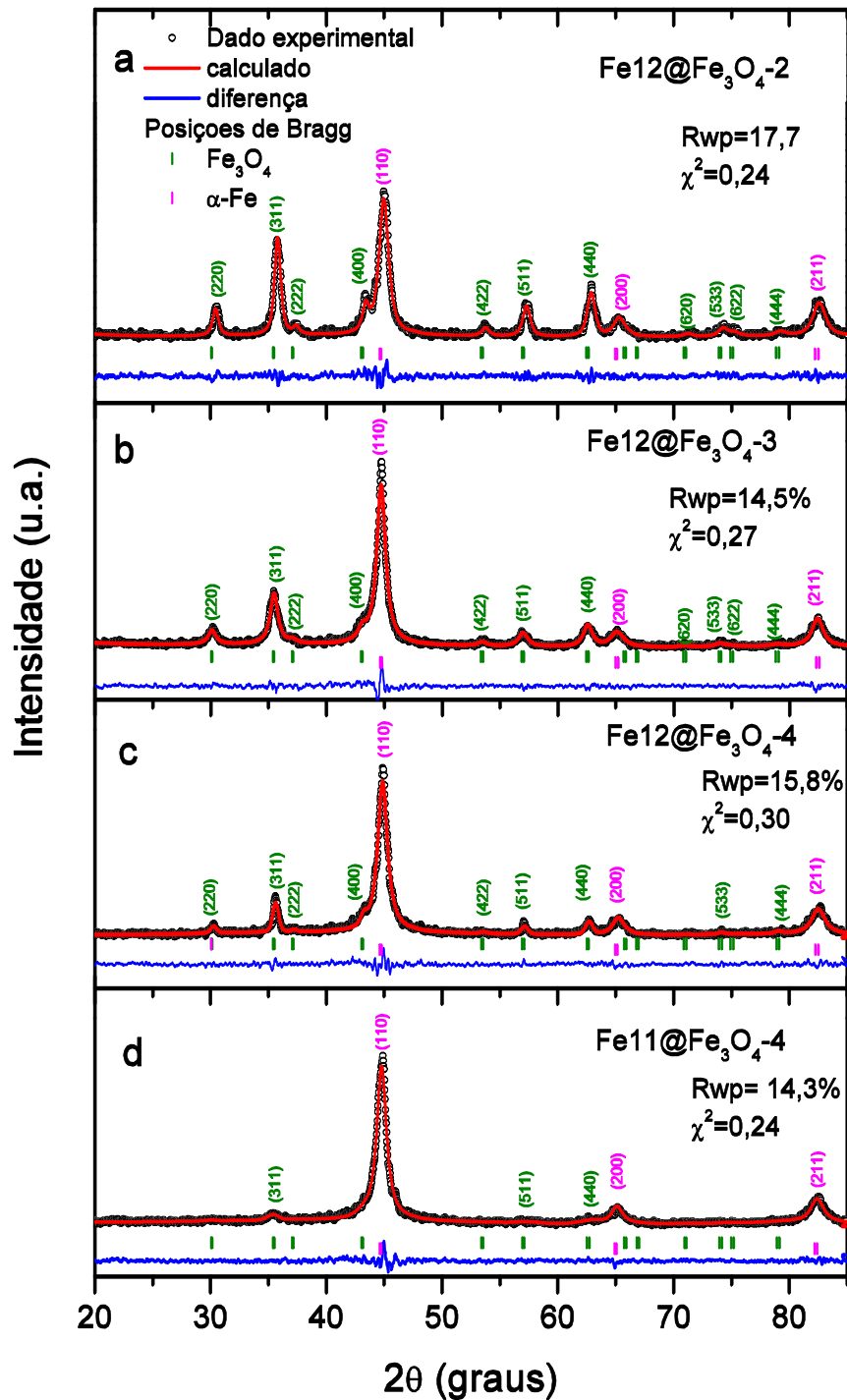
Nanopartículas de ferro metálico sintetizadas em água foram submetidas a diferentes programas de aquecimento em TTEG para avaliação da influência desta variável na fração de óxido obtida. As nanopartículas metálicas precursoras foram sintetizadas na presença do surfactante PEG de massas moleculares 4 kg·mol⁻¹ (Fe11) e 8 kg·mol⁻¹ (Fe12) com objetivo de reduzir a polidispersão das partículas resultantes. Foram obtidas as amostras Fe12@Fe₃O₄-2, Fe12@Fe₃O₄-3, Fe12@Fe₃O₄-4, sintetizadas na presença de PEG 8 kg·mol⁻¹ e Fe11@Fe₃O₄-4 sintetizada na presença de PEG 4 kg·mol⁻¹. Os números 2, 3 e 4 ao final dos nomes das amostras referem-se à rampa de aquecimento utilizada (ver figura 28). A figura 31 mostra os difratogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld de amostras passivadas variando-se a rampa de aquecimento.

Foram observadas as fases cristalográficas α -Fe e Fe₃O₄ em todas as amostras e as reflexões características a cada fase foram marcadas pelos respectivos conjuntos de índices de Miller. A tabela 9 reúne os valores de parâmetro de rede e frações em massa, calculados pelo refinamento. Os valores de parâmetro de rede calculados concordam com os valores da literatura para ambas as fases cristalográficas observadas (α -Fe e Fe₃O₄).

Os percentuais de fração em massa de magnetita e α -Fe obtidos a partir do refinamento revelam uma dependência com o programa de aquecimento empregado. As nanopartículas precursoras sintetizadas na presença do PEG 8 kg·mol⁻¹ foram passivadas segundo as rampas 2 (180 °C por 30 min e 310 °C por 30 min), 3 (310 °C, 30 min) e 4 (310 °C, 10 min). As frações de magnetita nas amostras Fe12@Fe₃O₄-2

(49,8 %), Fe12@Fe₃O₄-3 (37,2%) e Fe12@Fe₃O₄-4 (17,6%) diminuíram com o emprego de um menor tempo de aquecimento.

Figura 31. Difratogramas de raios X das amostras passivadas variando-se a taxa de aquecimento e do tipo de partícula, refinados pelo método de Rietveld, a) Fe12@Fe₃O₄-2; b) Fe12@Fe₃O₄-3; c) Fe12@Fe₃O₄-4; d) Fe11@Fe₃O₄-4.



Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 9. Parâmetros de rede (*a*) e fração mássica entre fases magnetita e α -Fe.

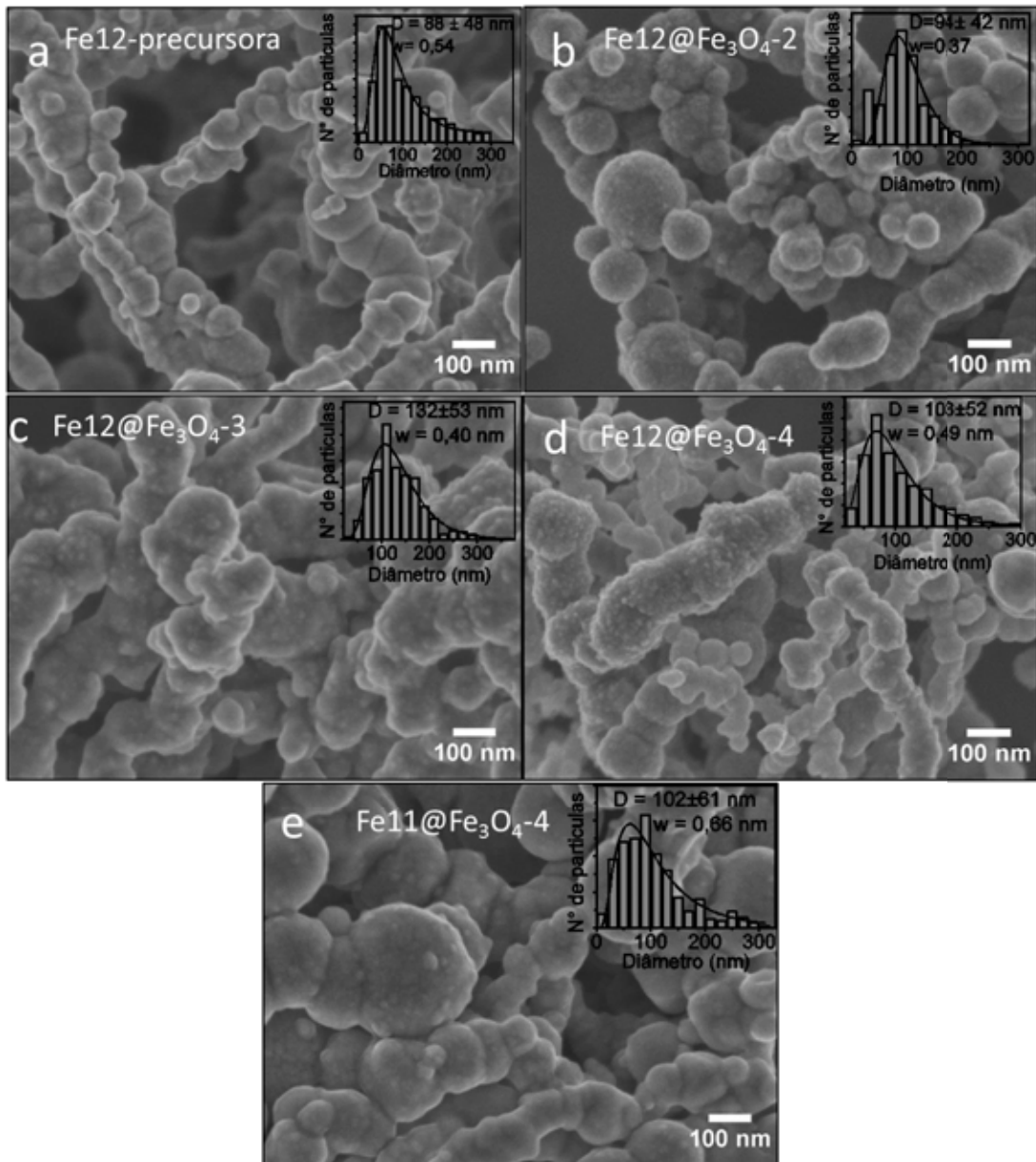
Amostra	α -Fe		Fe ₃ O ₄	
	<i>a</i> (Å)	Fração em massa (%)	<i>a</i> (Å)	Fração em massa (%)
Fe12@Fe ₃ O ₄ -2	2,8680(2)	50,0(2)	8,3982(6)	49,8(2)
Fe12@Fe ₃ O ₄ -3	2,8669(2)	62,8(2)	8,4039(9)	37,2(2)
Fe12@Fe ₃ O ₄ -4	2,8679(2)	82,42(8)	8,402(1)	17,6(2)
Fe11@Fe ₃ O ₄ -4	2,8685(6)	93,9(2)	8,32(1)	6,3(2)

Fonte: Elaborado pela autora

Comparando-se as amostras submetidas ao mesmo programa de aquecimento Fe12@Fe₃O₄-4 (17,6%) e Fe11@Fe₃O₄-4 (6,3%) observa-se uma redução da fração de óxido com a diminuição da cadeia do PEG utilizado como agente de superfície na etapa de síntese das nanopartículas metálicas precursoras (foi utilizado PEG 8 kg·mol⁻¹ na primeira e PEG 4 kg·mol⁻¹ na segunda). Observa-se ainda que a fração de magnetita calculada para amostras onde foram empregadas partículas obtidas na presença de PEG é maior que em amostras nas quais não foi utilizado agente de superfície, como exemplo a amostra Fe10@Fe₃O₄-2 (27,4%, tabela 8) passivada nas mesmas condições da amostra Fe12@Fe₃O₄-2 (49,8%) apresentou menor fração de magnetita. Essas observações foram relacionadas à decomposição térmica do PEG residual durante a etapa de refluxo, o que pode contribuir para oxidação do ferro metálico. Ainda, a estabilidade térmica do polímero é menor comparada ao solvente TTEG e sofre diminuição com o aumento da massa molecular do polímero¹²⁸ em acordo com as tendências observadas nos resultados apresentados acima.

A figura 32 mostra imagens de FEG-SEM das amostras Fe12@Fe₃O₄-2, Fe12@Fe₃O₄-3, Fe12@Fe₃O₄-4 e Fe11@Fe₃O₄-4. Os histogramas obtidos da distribuição de tamanhos de partículas foram ajustados por uma função log-normal e são inseridos em cada imagem.

Figura 32. Imagens de FEG-SEM das amostras passivadas usando diferentes rampas de aquecimento.



Fonte: elaborado pela autora

Todas as amostras apresentaram elevada polidispersão evidenciando que o emprego do PEG como agente de superfície na etapa de síntese das partículas metálicas precursoras não resultou em um melhor controle da distribuição e tamanho das partículas. Observa-se um aumento do diâmetro médio das partículas após a passivação (figuras 32a-d), sendo que a partícula precursora (como sintetizada) apresentou diâmetro médio de 88 nm e após passivação seguindo as rampas 2, 3 e 4 os valores de diâmetros médios aumentaram para 94, 132 e 103 nm, respectivamente. Após a passivação as amostras apresentaram maior rugosidade

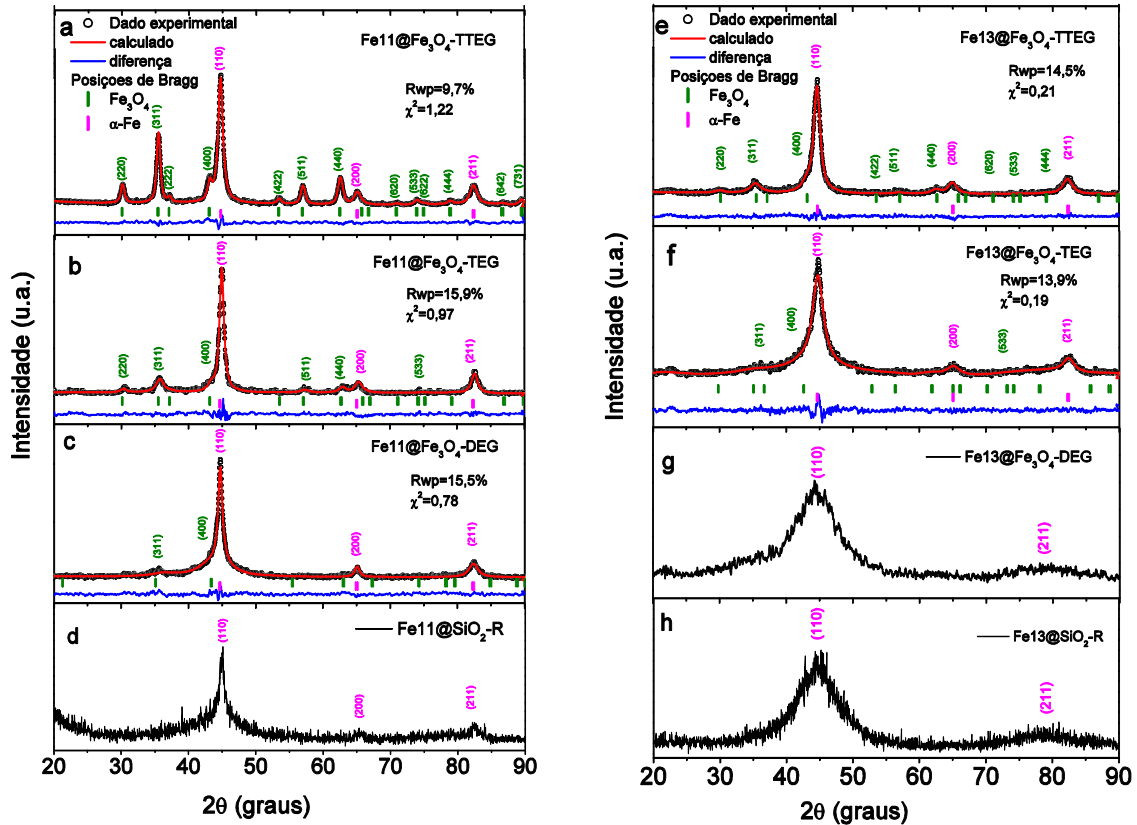
superficial devido à presença de nanopartículas pequenas na superfície, as quais foram identificadas por HR-TEM e difração de elétrons como magnetita.

4.2.2. Efeito do agente de superfície e do solvente

Foi investigada a influência do solvente glicol na passivação das nanopartículas de ferro metálico. Foram utilizadas nas passivações nanopartículas de ferro metálico produzidas empregando-se PEG 4 kg·mol⁻¹ (Fe11) e PVP 10 kg·mol⁻¹ (Fe13), como agentes de superfície. Os solventes utilizados na etapa de passivação foram TTEG, TEG e DEG e os sólidos foram aquecidos por 30 min à temperatura de refluxo.

A análise dos padrões de difração de raios X das partículas precursoras de ferro metálico Fe11 e Fe13 revestidas com sílica (figuras 33d e 33h) revelam a estrutura cúbica bcc da fase α -Fe, em concordância a outros resultados expostos nesse texto. O alargamento dos picos de difração é indicativo da baixa cristalinidade das amostras. Após a passivação, em adição as reflexões do α -Fe foram observadas o conjunto de reflexões da estrutura cúbica da magnetita. Os valores de parâmetro de rede refinados são apresentados na tabela 10 e estão em acordo com os valores descritos na literatura para ambas as fases. Na figura 33 e na tabela 10 observa-se um aumento do teor de magnetita nas amostras com o aumento da temperatura de ebulição do solvente. Para ambas as amostras passivadas em DEG, Fe11@Fe₃O₄-DEG e Fe13@Fe₃O₄-DEG (figura 33c e 33g), não foi possível obter os valores da fração de óxido a partir do refinamento devido à baixa cristalinidade das fases presentes. Nestas amostras as intensidades das reflexões da fase magnetita são muito reduzidas comparadas às da fase α -Fe e o padrão de difração é similar ao das partículas precursoras.

Figura 33. Difratomogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld das amostras precipitadas na presença de PEG 4 kg·mol⁻¹ (Fe11) e PVP 10 kg·mol⁻¹ (Fe13) e passivadas variando-se o solvente. a) Fe11@Fe₃O₄-TTEG; b) Fe11@Fe₃O₄-TEG; c) Fe11@Fe₃O₄-DEG; d) Fe11@SiO₂-R (precursora); e) Fe13@Fe₃O₄-TTEG; f) Fe13@Fe₃O₄-TEG; g) Fe13@Fe₃O₄-DEG; h) Fe13@SiO₂-R (precursora).



Fonte: elaborado pela autora

Tabela 10. Parâmetros de rede (a) e frações mássicas de fases magnetita e α -Fe obtidos pelo refinamento de Rietveld das amostras Fe11 e Fe13 passivadas em diferentes solventes.

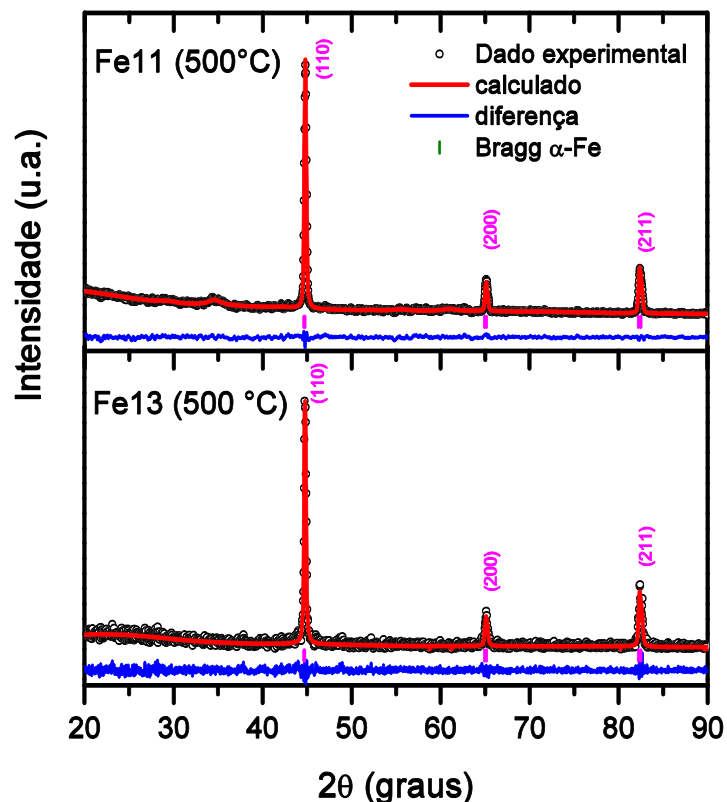
Amostra	α -Fe		Fe ₃ O ₄	
	a (Å)	Fração em massa (%)	a (Å)	Fração em massa (%)
Fe11@Fe ₃ O ₄ -TTEG	2,8672(2)	54,2(2)	8,4053(6)	45,8(2)
Fe11@Fe ₃ O ₄ -TEG	2,8687(6)	65,1(3)	8,377(7)	34,9(1)
Fe11@Fe ₃ O ₄ -DEG	2,8561(3)	-	8,053(6)	-
Fe13@Fe ₃ O ₄ -TTEG	2,8684(2)	79,0(1)	8,388(3)	21,0(4)
Fe13@Fe ₃ O ₄ -TEG	2,8683(5)	88,26(8)	8,49(1)	11,7(1)
Fe13@Fe ₃ O ₄ -DEG ^a	-	-	-	-

^a Refinamento desconsiderado devido à baixa cristalinidade da amostra, o que resultou em valores elevados de Rwp e χ^2 .

Fonte: elaborado pela autora

As frações de óxido nas amostras Fe11@Fe₃O₄-TTEG (45,8 %) e Fe11@Fe₃O₄-TEG (34,9 %) foram maiores que para as análogas Fe13@Fe₃O₄-TTEG (21,0 %) e Fe13@Fe₃O₄-TEG (11,7 %). Essa diferença pode estar relacionada à maior estabilidade térmica do PVP utilizado como agente de superfície na etapa de produção das partículas metálicas, a seu menor conteúdo de oxigênio comparado ao PEG^{128, 129} e a possibilidade de coordenação do átomo de nitrogênio do grupo pirrolidona com o ferro pode ter proporcionado um efeito de blindagem da superfície metálica reduzindo a oxidação da mesma no processo de passivação.^{130, 131} Para verificar a influência do solvente glicol na formação da fase óxido, as partículas metálicas Fe11 e Fe13 recobertas com sílica foram submetidas a um tratamento térmico a 500 °C em atmosfera de Ar. Os padrões de raios X observados (figura 34) apresentam reflexões características de α -Fe como produto majoritário. Esse resultado evidencia que o solvente glicol possui papel central na formação do óxido resultando na passivação das nanopartículas de ferro metálico.

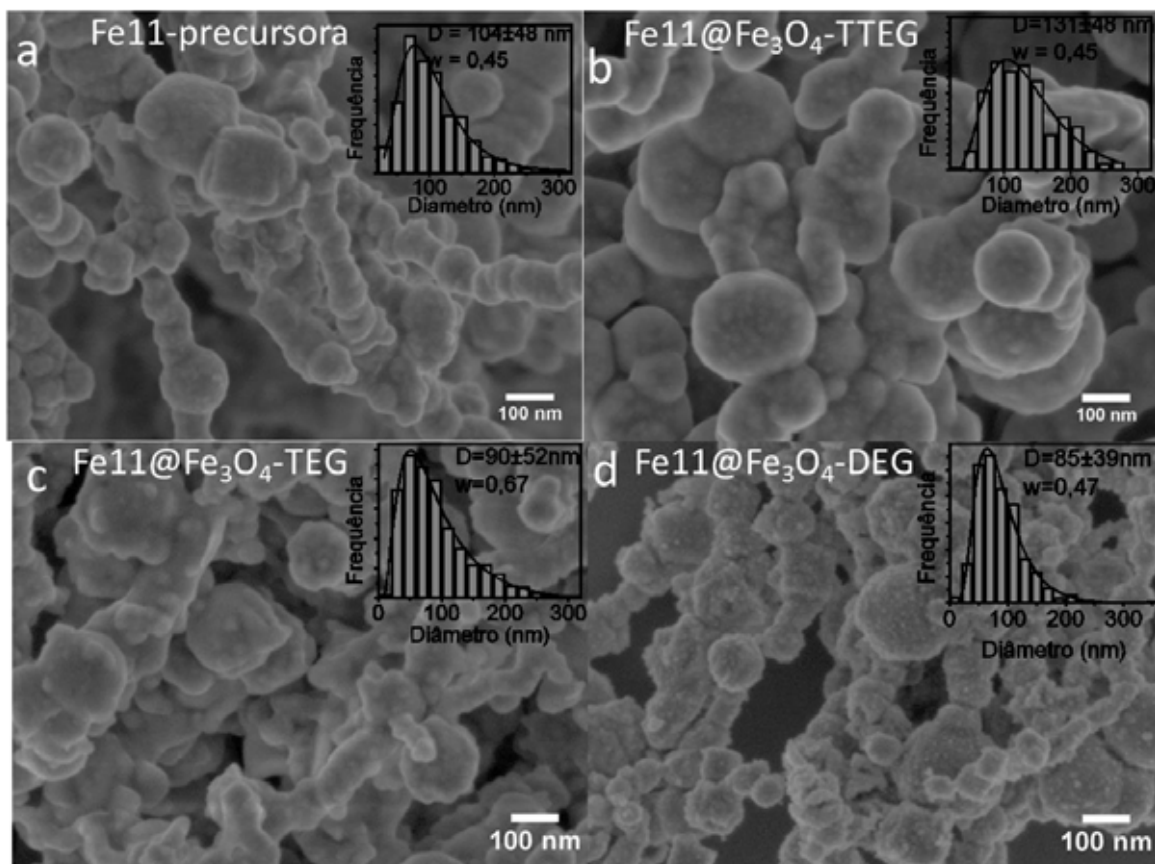
Figura 34. Difratogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld das amostras precipitadas na presença de PEG 4 kg.mol⁻¹ (Fe11) e PVP 10 kg.mol⁻¹ (Fe13) após recozimento a 500 °C em atmosfera de Ar.



Fonte: Elaborado pela autora.

As figuras 35 e 36 mostram as imagens de FEG-SEM dos conjuntos de amostras Fe11 e Fe13 antes e após a etapa de passivação nos solventes DEG, TEG e TTEG. As nanopartículas apresentam morfologia aproximadamente esférica e larga polidispersão. Todas as amostras apresentam ordenamento do tipo cadeia devido as fortes interações dipolar magnética partícula-partícula.

Figura 35. Imagens de FEG-SEM da amostra Fe11-precursora (a) e após passivação nos solventes TTEG (b), TEG (c) e DEG (d). Inserções são histogramas de distribuição de tamanhos de partículas da imagem correspondente.

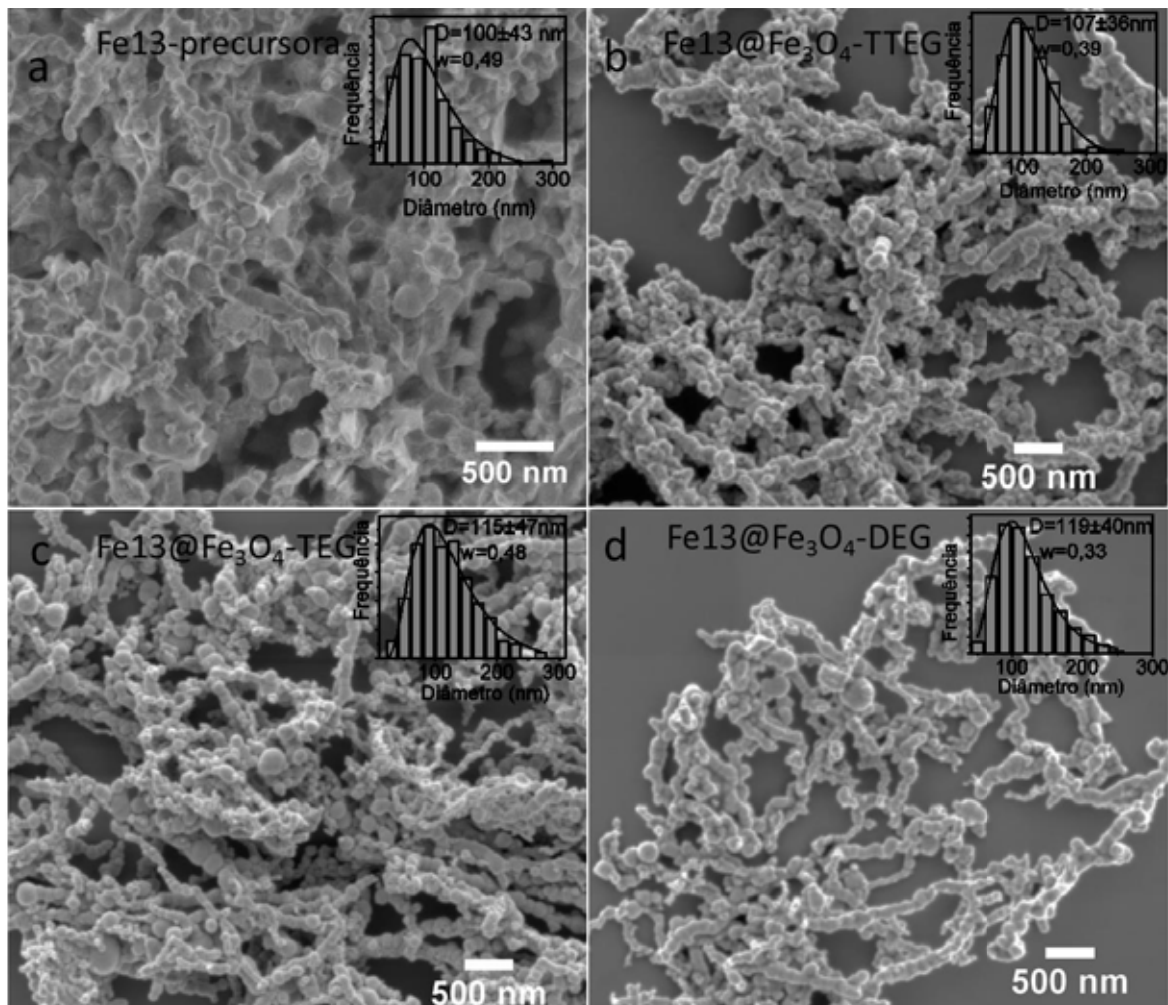


Fonte: Elaborado pela autora

Os histogramas de distribuições de tamanhos de partícula foram ajustados a uma função log-normal e as larguras das distribuições (w) variaram entre 0,39-0,67. As partículas precursoras Fe11 e Fe13 (figuras 35a e 36a) apresentaram diâmetros médios bastante próximos, iguais a $104 \pm 48 \text{ nm}$ e $100 \pm 43 \text{ nm}$, respectivamente. Contudo, a amostra Fe13-precursora apresentou uma morfologia mista composta majoritariamente por partículas esféricas e em menor quantidade placas, análoga ao

observado para a amostra Fe4-5h-precursora (ver figura 26). Após a passivação da amostra Fe13-precursora nos três solventes as placas desapareceram, sendo observadas apenas nanopartículas esféricas (figura 36 b-d).

Figura 36. Imagens de FEG-SEM da amostra Fe13-precursora (a) e após passivação nos solventes TTEG (b), TEG (c) e DEG (d). Inserções são histogramas de distribuição de tamanhos de partículas da imagem correspondente.



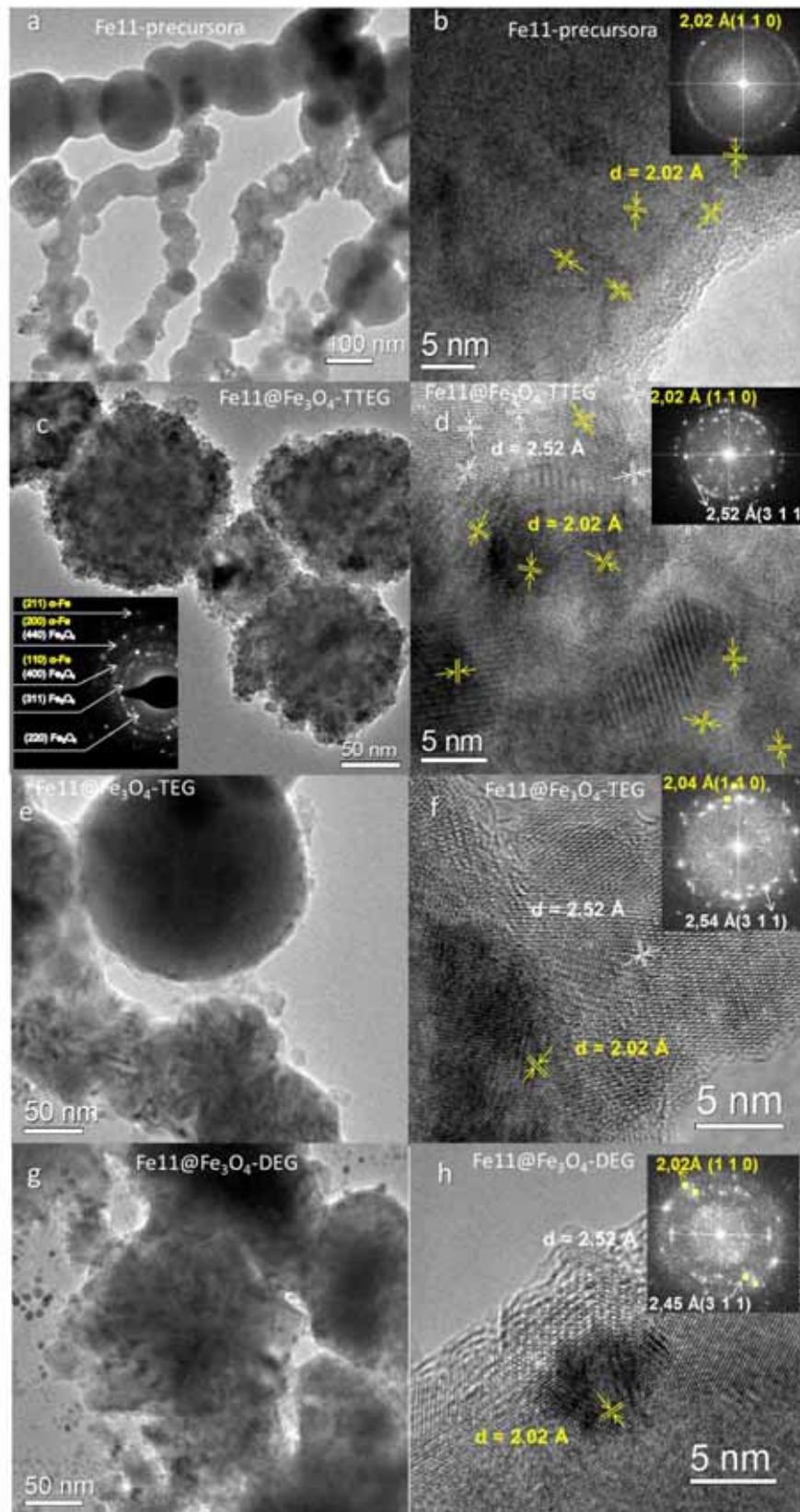
Fonte: elaborado pela autora

No conjunto de amostras apresentado na figura 35, observa-se um valor maior de diâmetro médio (131 ± 48 nm) para a amostra Fe11@Fe₃O₄-TTEG, enquanto que para as demais amostras passivadas em DEG e em TEG os diâmetros médios foram menores que o observado para a partícula precursora, 90 ± 52 nm e 85 ± 39 nm para Fe11@Fe₃O₄-TEG e Fe11@Fe₃O₄-DEG,

respectivamente. Observa-se ainda nas figuras 35b, 35c e 35d, que as superfícies das amostras passivadas apresentam elevada rugosidade causada pela presença de nanopartículas depositadas nas superfícies das partículas maiores. A presença dessas nanopartículas é mais bem visualizada através de imagens de HR-TEM (figuras 37c, 37e, 37g), sendo que a amostra passivada em TTEG (Fe11@Fe₃O₄-TTEG) apresentou partículas totalmente recobertas por nanopartículas menores da ordem de 5-8 nm, o que provavelmente é a causa do aumento do diâmetro médio de partículas obtido a partir das imagens de FEG-SEM. Para as demais amostras Fe11@Fe₃O₄-TEG e Fe11@Fe₃O₄-DEG observou-se além de nanopartículas menores depositadas nas superfícies das partículas maiores a presença destas nanopartículas distribuídas na grade de Cu. Através análises de difração de elétrons e HR-TEM (e padrões FFT) a fase cristalina das nanopartículas foi identificada como magnetita. A rugosidade e a presença de nanopartículas da ordem de 5 nm não foram observadas para a amostra precursora Fe11 (figura 37a) sendo estas observações atribuídas ao processo de passivação. Resultados similares também foram observados para as amostras análogas Fe13@Fe₃O₄-TTEG, Fe13@Fe₃O₄-TEG e Fe13@Fe₃O₄-DEG (figura 38). A formação das nanopartículas de magnetita no processo de passivação pôde ser relacionada ao processo de envelhecimento da partícula de ferro metálico precursora, como a maturação digestiva, a qual é governada pela hidrólise de clusters de ferro metálico mediada pela coordenação com o solvente e precipitação como óxido.¹⁰⁹

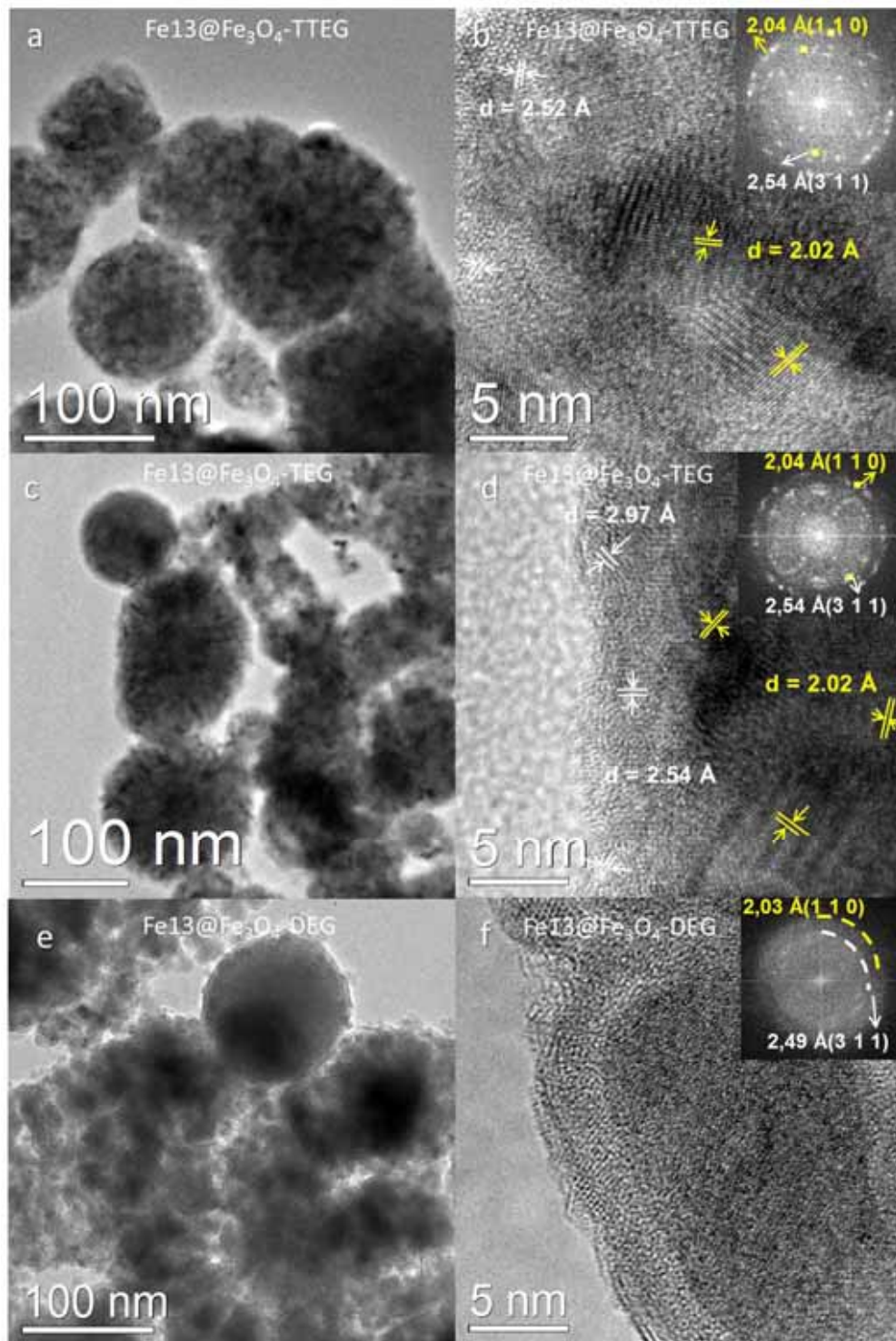
A maturação digestiva é um processo dinâmico no qual partículas metálicas submetidas ao aquecimento à temperatura de ebulição do solvente e em um ambiente contendo moléculas ligantes evoluem para um tamanho de equilíbrio¹³². No estágio de maturação digestiva ocorre o crescimento das partículas menores à custa da erosão das partículas maiores podendo levar à homogeneidade de tamanhos do produto final.¹³³ A maturação digestiva se difere muito da bem conhecida maturação de Ostwald, na qual as partículas em um coloide crescem à custa do sacrifício das partículas menores (com elevada energia de superfície).¹³² Com base nas observações obtidas pelas imagens de FEG-SEM e HR-TEM, discutidas acima, a maturação digestiva parece ser o processo que ocorre durante a etapa de passivação das partículas de ferro metálico.

Figura 37. Imagens de HR-TEM de campo claro das amostras Fe11-precursora (a; b) e após passivação nos solventes TTEG (c; d), TEG (e; f) e DEG (g; h). Inserções em (b), (d), (f), (h) são FFT e em (c) padrão SAED da imagem correspondente.



Fonte: elaborado pela autora

Figura 38. Imagens de HR-TEM de campo claro das amostras Fe13@Fe₃O₄ após passivação nos solventes TTEG (a; b), TEG (c; d) e DEG (e; f). Inserções em (b), (d) e (f) são FFT da imagem correspondente.



Fonte: elaborado pela autora

As imagens de HR-TEM da partícula precursora Fe11 e das amostras passivadas Fe11@Fe₃O₄-TTEG, Fe11@Fe₃O₄-TEG, Fe11@Fe₃O₄-DEG, Fe13@Fe₃O₄-TTEG, Fe13@Fe₃O₄-TEG e Fe13@Fe₃O₄-DEG (figuras 37 e 38) revelaram que as partículas possuem estrutura caroço@casca do tipo romã.^{109, 134} Na amostra precursora a estrutura tipo romã consiste de caroços de α -Fe imersos em uma matriz não cristalina. Nas amostras passivadas a estrutura é bastante similar, contudo nesses casos as partículas são compostas por caroços de α -Fe imersos em uma matriz cristalina de óxido de ferro, decoradas por muitas nanopartículas menores ligadas na sua superfície externa. O padrão SAED correspondente mostra espaçamentos interplanares os quais foram indexados aos planos (110), (200) e (211) da fase α -Fe e (220), (311), (400) e (440) da fase de magnetita.

Nas imagens de HR-TEM (coluna direita nas figuras 37 e 38) foi possível visualizar planos cristalográficos e as distâncias interplanares foram determinadas através da transformada de Fourier das imagens (FFT), as quais foram inseridas em cada imagem. O padrão apresentado pelas FFTs foi muito similar ao obtido pela difração de elétrons e estas foram consideradas para a atribuição das distâncias interplanares às reflexões correspondentes às fases observadas. Foi possível distinguir as distâncias interplanares de 2,02 Å, a qual corresponde à reflexão (110) da fase α -Fe (o valor esperado é 2,0268 Å de acordo com a carta JCPDS n° 6-696), e 2,52 Å, correspondente à reflexão (311) da magnetita (valor esperado: 2,5320 e 2,5177 Å de acordo com as cartas JCPDS n° 19-629 e 39-1346, respectivamente).

Os teores de ferro dosados no sobrenadante do meio reacional (após remoção das partículas passivadas) em diferentes tempos reacionais para as partículas Fe11, Fe13 e Fe4-5h passivadas nos solventes TTEG, TEG e DEG estão resumidos na tabela 11. Para a amostra Fe11@Fe₃O₄-TTEG, a concentração de ferro no sobrenadante aumenta abruptamente de alguns mg·L⁻¹ até 309 mg·L⁻¹ quando o sistema atinge o ponto de ebulição (310 °C). Porém ao final da reação o teor de ferro atinge metade deste valor, o que é consistente com a deposição de nanopartículas observadas nas imagens de TEM. Para as amostras passivadas nos solventes TEG e DEG (Fe11@Fe₃O₄-TEG e Fe11@Fe₃O₄-DEG) o comportamento inicial foi similar ao observado para a amostra Fe11@Fe₃O₄-TTEG, contudo o aumento do teor de ferro no sobrenadante ao atingir o ponto de ebulição e no final da reação foi muito mais pronunciado (532 e 3075 mg·L⁻¹ para TEG e DEG,

respectivamente), sendo observados maiores teores de ferro com a diminuição das unidades de óxido de etileno na série TTEG, TEG e DEG. Esse resultado sugere que a força quelante do solvente aumenta com a diminuição do tamanho da cadeia do solvente glicol e corrobora com a menor quantidade de nanopartículas observadas nas imagens de HR-TEM para as amostras Fe11@Fe₃O₄-TEG e Fe11@Fe₃O₄-DEG (figura 37).¹³⁵

O aumento do teor de ferro dissolvido no sobrenadante na série TTEG<TEG<DEG, também foi observado para os outros dois conjuntos de amostras Fe13 e Fe4-5h. As amostras passivadas utilizando-se a partícula Fe13 (precipitada na presença de PVP) apresentaram teores de ferro iniciais mais elevados (53-100 mg·L⁻¹) que para as análogas Fe11. O inverso ocorreu após aquecimento à ebulição e ao término da reação: os teores de ferro nas amostras Fe13@Fe₃O₄-TTEG (50,7 mg·L⁻¹) e Fe13@Fe₃O₄-TEG (425 mg·L⁻¹) foram menores. Esse resultado pode estar relacionado à coordenação da superfície com os grupos pirrolidona do PVP que atua como uma camada de proteção na superfície da partícula metálica dificultando o transporte do ferro metálico pelo solvente glicol.¹³⁰ Essa hipótese corrobora com a observação de menor número de nanopartículas de magnetita nas imagens de HR-TEM e menor fração do óxido obtido pelo refinamento de Rietveld do padrão de difração destas amostras. A exceção é a amostra passivada em DEG, Fe13@Fe₃O₄-DEG, cujo elevado teor de ferro dissolvido no sobrenadante (5897 mg·L⁻¹) indicou a extensão da dissolução da amostra, possivelmente favorecida pela presença da estrutura mista de placas e esferas na amostra de ferro metálico precursora Fe13.

Quantidades elevadas de ferro dissolvido também foram determinadas para as amostras oriundas da partícula Fe4-5h (a qual apresentou estrutura de placas interconectadas). Nos casos onde houve extensa dissolução das partículas precursoras após a etapa de passivação (amostras Fe13@Fe₃O₄-DEG, Fe4-5h@Fe₃O₄-TEG e Fe4-5h@Fe₃O₄-DEG), a partícula resultante ainda permaneceu reativa, indicando a formação de baixo teor de óxido. De fato as amostras Fe4-5h@Fe₃O₄-TEG e Fe4-5h@Fe₃O₄-DEG, formaram pós pirofóricos quando secos e por esse motivo não foram caracterizados por outras técnicas.

Tabela 11. Teor de ferro no sobrenadante do meio de reação após remoção das nanopartículas passivadas. Os solventes utilizados foram TTEG, TEG e DEG.

Parâmetro de síntese	[Fe]/ mg·L ⁻¹								
	Fe11@Fe ₃ O ₄			Fe13@Fe ₃ O ₄			Fe4-5h@Fe ₃ O ₄		
	TTEG	TEG	DEG	TTEG	TEG	DEG	TTEG	TEG	DEG
Logo após a mistura, a 25 °C	4,6	7,1	11,7	55,7	80,0	100	2,5	2,00	72,5
Após 40 min sob agitação, a 25 °C	6,3	5,0	7,5	53,2	65,0	67,5	12,7	15,5	127
À 120 °C	11,7	9,1	7,1	58,3	100	187,5	17,7	55,0	275
À temperatura de ebulição ^a	309	237	575	76,0	167,5	1140	276	1952	1812
Após 30 min à temperatura de ebulição ^a	149	532	3075	50,7	425	5897	1035	4485	6230

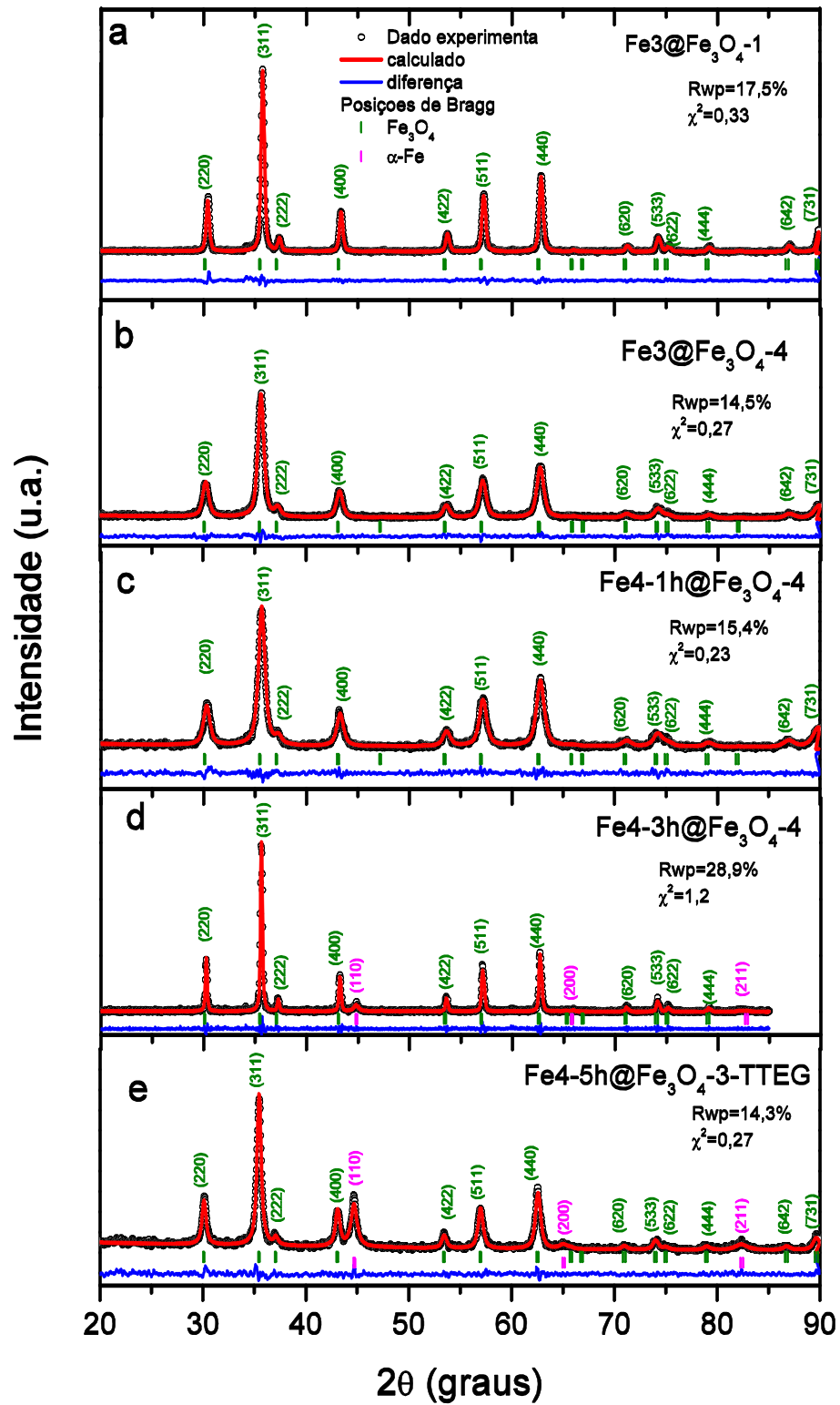
^a temperatura de ebulição atingida neste estudo: TTEG 310 °C, TEG 280 °C e DEG 245 °C.

Fonte: elaborado pela autora

A metodologia de passivação também foi testada em partículas de ferro metálico sintetizadas nos solventes TTEG e TGL. A figura 39 mostra os difratogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld das amostras Fe3@Fe₃O₄-1, Fe3@Fe₃O₄-4, Fe4-1h@Fe₃O₄-4, Fe4-3h@Fe₃O₄-4, Fe4-5h@Fe₃O₄-3-TTEG.

Os padrões de difração revelam que as amostras passivadas são cristalinas, em contraste ao observado para as respectivas partículas precursoras (recobertas com sílica) Fe3@SiO₂-R e Fe4@SiO₂-R (veja a figura 19). Observa-se nos padrões de difração exibidos na figura 39 que magnetita foi a fase majoritária e as amostras Fe3@Fe₃O₄-1, Fe3@Fe₃O₄-4, Fe4-1h@Fe₃O₄-4 foram totalmente convertidas à óxido. As amostras Fe4-3h@Fe₃O₄-4, Fe4-5h@Fe₃O₄-3-TTEG apresentaram mistura das fases αFe e magnetita, sendo o teor da fase metálica igual a 4,5 % e 14,8 %, respectivamente (tabela 12). Esse resultado indica que o aumento do tempo reacional na etapa de síntese das partículas de ferro metálico em TGL tornou a fase metálica mais estável, possivelmente devido à evolução da morfologia das partículas obtidas nesta etapa.

Figura 39. Difratomogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld das amostras precipitadas em TTEG (a) Fe₃@Fe₃O₄-1, (b) Fe₃@Fe₃O₄-4 e em TGL (c) Fe₄-1h@Fe₃O₄-4 (d) Fe₄-3h@Fe₃O₄-4, (e) Fe₄-5h@Fe₃O₄-3-TTEG, todas passivadas em TTEG.



Fonte: elaborado pela autora

Tabela 12. Parâmetros de rede (a) e frações mássicas de fases magnetita e α -Fe obtidos pelo refinamento de Rietveld das amostras sintetizadas em TTEG (Fe3) e TGL (Fe4) após passivação em TTEG.

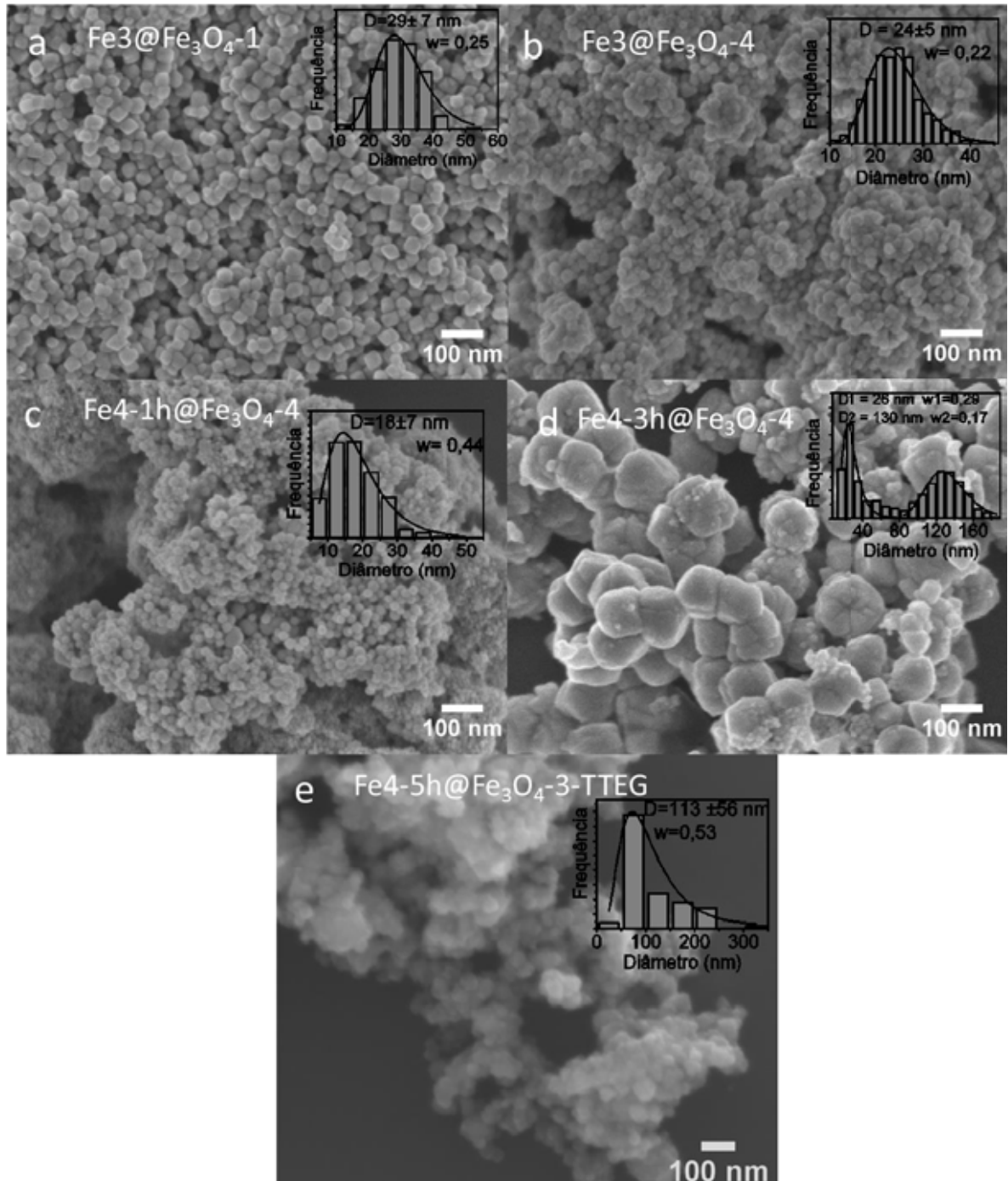
Amostra	α -Fe		Fe_3O_4	
	a (Å)	Fração em massa (%)	a (Å)	Fração em massa (%)
Fe3@Fe ₃ O ₄ -1	-	-	8,3983(3)	-
Fe3@Fe ₃ O ₄ -4	-	-	8,3954(8)	-
Fe4-1h@Fe ₃ O ₄ -4	2,8561(3)	-	8,053(6)	-
Fe4-3h@Fe ₃ O ₄ -4	2,867(3)	4,5(6)	8,3990(5)	95,52(7)
Fe4-5h@Fe ₃ O ₄ -3-TTEG	2,867(1)	14,8(2)	8,4026(8)	85,2(1)

Fonte: elaborado pela autora

A figura 40 mostra imagens de FEG-SEM das amostras Fe3@Fe₃O₄-1, Fe3@Fe₃O₄-4, Fe4-1h@Fe₃O₄-4, Fe4-3h@Fe₃O₄-4 e Fe4-5h@Fe₃O₄-3-TTEG. Observam-se em todas as amostras partículas bem definidas com morfologia esférica ou cúbica revelando o colapso da estrutura de placas intrincadas exibida pelas amostras precursoras Fe3-precursora e Fe4-precursora, conforme mostrado nas figuras 25, 26 e 27. São apresentados na figura 40 imagens representativas e os histogramas ajustados à distribuição log-normal.

As amostras sintetizadas em TTEG (na primeira etapa, redução com boroidreto), Fe3@Fe₃O₄-1, Fe3@Fe₃O₄-4, apresentaram partículas com formas transientes entre esférica e cúbica com estreita distribuição de tamanhos cujo diâmetro médio e largura da distribuição foram iguais a 29 ± 7 nm ($w = 0,25$) e 24 ± 5 nm ($w = 0,22$), respectivamente. A diminuição no tamanho de partícula pode ser causada pelo menor tempo de recozimento da amostra Fe3@Fe₃O₄-4 a qual foi submetida a um tempo de refluxo de 10 min, enquanto que a amostra Fe3@Fe₃O₄-1 foi submetida a refluxo por 1h.

Figura 40. Imagens de FEG-SEM das amostras sintetizadas em TTEG (a) $\text{Fe}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4\text{-1}$, (b) $\text{Fe}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4\text{-4}$ e em TGL (c) $\text{Fe}_4\text{-1h@Fe}_3\text{O}_4\text{-4}$ (d) $\text{Fe}_4\text{-3h@Fe}_3\text{O}_4\text{-4}$, (e) $\text{Fe}_4\text{-5h@Fe}_3\text{O}_4\text{-3-TTEG}$, todas passivadas em TTEG. Inserções são histogramas de distribuição de tamanhos de partículas da imagem correspondente.



Fonte: elaborado pela autora

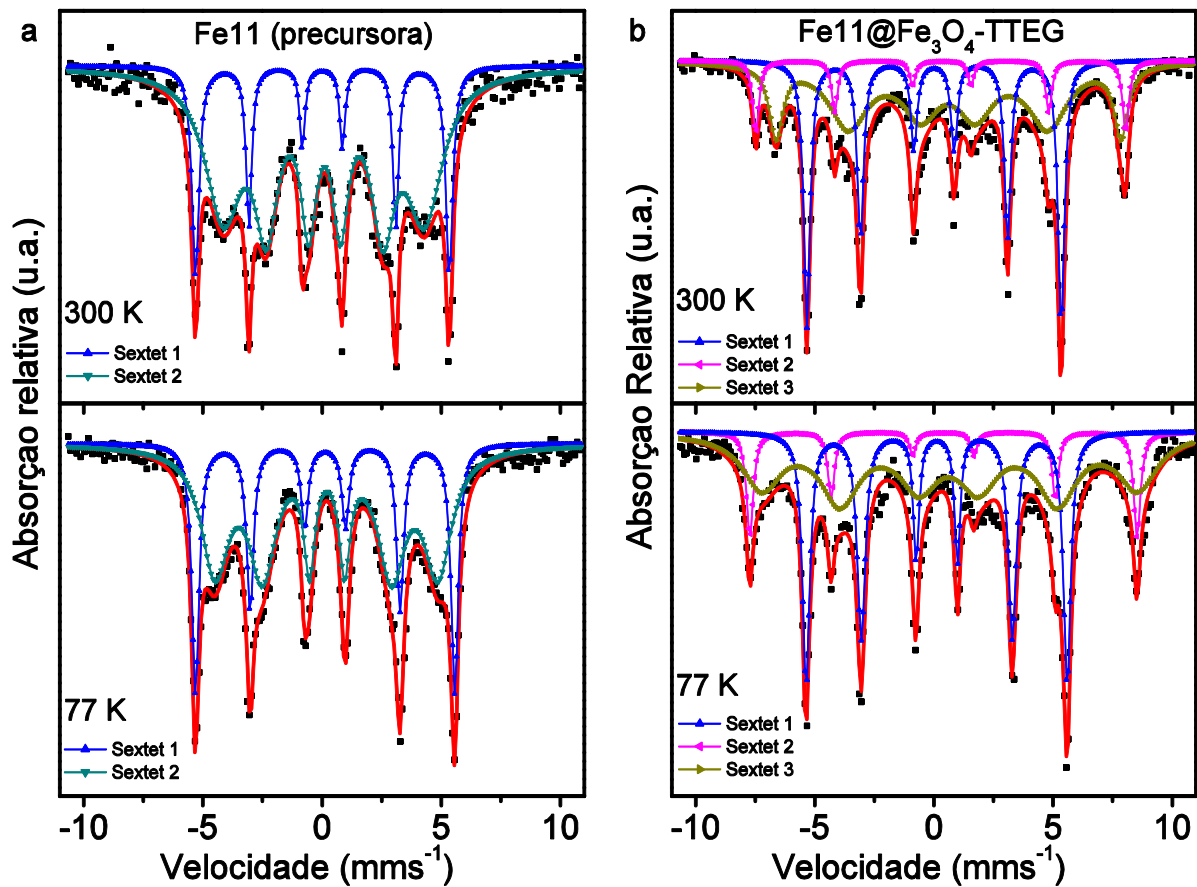
As amostras sintetizadas em TGL $\text{Fe}_4\text{-1h@Fe}_3\text{O}_4\text{-4}$, $\text{Fe}_4\text{-3h@Fe}_3\text{O}_4\text{-4}$ e $\text{Fe}_4\text{-5h@Fe}_3\text{O}_4\text{-3-TTEG}$ também apresentaram partículas com morfologia transiente entre esférica e cúbica. Os tamanhos médios e largura de distribuição de partículas

foram 18 ± 7 nm ($w = 0,44$) para Fe4-1h@Fe₃O₄-4, 113 ± 56 nm ($w = 0,53$) para Fe4-5h@Fe₃O₄-3-TTEG. A amostra Fe4-3h@Fe₃O₄-4 apresentou duas distribuições de partículas com valores médios iguais a 26 nm ($w = 0,29$) e 130 nm ($w = 0,17$). As morfologias das partículas precursoras influenciaram nos tamanhos de partículas obtidos após a etapa de passivação. Como já foi demonstrado nas figuras 26 e 27, a amostra sintetizada em TGL apresenta uma mistura de partículas esféricas e estruturas do tipo flor, a qual evolui para apenas estruturas de flor com o aumento do tempo de reação. Assim a amostra Fe4-1h@Fe₃O₄-4, na qual a partícula precursora reagiu por 1h apresentou grande número de partículas esféricas, o que é condizente com o tamanho de partículas observado após a passivação. Já as amostras Fe4-3h@Fe₃O₄-4 e Fe4-5h@Fe₃O₄-3-TTEG reagiram por 3 e 5 h, respectivamente, o que resultou em majoritariamente estruturas de placas na partícula precursora. Em virtude dessa morfologia inicial, as partículas obtidas após a passivação apresentam tamanhos maiores, 130 e 113 nm, respectivamente. O maior tamanho de partícula observado para a amostra Fe4-3h@Fe₃O₄-4 está sobre estimado, uma vez que se observam nas imagens, em algumas partículas colapsadas, regiões de borda de grãos as quais indicam partículas germinadas.

Os resultados expostos até o presente evidenciaram que o método de passivação proposto é suficiente para conduzir a oxidação controlada de partículas de ferro metálico, sendo o processo de maturação digestiva preponderante na morfologia e distribuição de partículas obtidas após a passivação. Com o objetivo de obter mais evidências sobre o processo de passivação de nanopartículas de ferro metálico em solventes glicóis foram conduzidas análises de espectroscopia Mössbauer e XPS nas amostras Fe11-precursora e Fe11@Fe₃O₄-TTEG.

Os espectros de Mössbauer da amostra Fe11-precursora e Fe11@Fe₃O₄-TTEG foram obtidos a 300 e a 77 K e estão mostrados na figura 41, enquanto que os parâmetros hiperfinos correspondentes estão listados na tabela 13. Para ambas as amostras os espectros foram ajustados a dois sextetos bem resolvidos, com nenhuma evidência de relaxação superparamagnética a 300 K, o que está em acordo com o tamanho de partículas grande observados nas análises de FEG-SEM e HR-TEM (figuras 35 e 37).

Figura 41. Espectros Mössbauer das amostras Fe11-precursora e Fe11@Fe₃O₄-TTEG obtidos a 300 K e a 77 K. Pontos representam os dados experimentais e linhas o espectro calculado. Os sub-espectros correspondentes às características hiperfinas observadas são indicados.



Fonte: elaborado pela autora

O espectro da amostra Fe11-precursora (figura 41a) foi ajustado a dois sextetos. O primeiro sexteto mostrou deslocamento isomérico (IS) \approx 0, campo hiperfino (H_{hf}) de 331 kOe e área espectral de 21% a 300 K e IS=0,12 mm·s⁻¹, H_{hf} =338 kOe e A=31% a 77 K. Esses valores hiperfinos são consistentes com a presença de α -Fe na amostra.¹¹⁶ O sexteto 2 mostrou linhas de ressonância alargadas, caracterizando a presença de fases não cristalinas. Devido os valores baixos de deslocamento isomérico (IS \approx 0,08 mm·s⁻¹) e H_{hf} =226 kOe, o sexteto 2 foi atribuído a liga amorfa de Fe_{1-x}B_x¹¹³, com uma área correspondendo a cerca de 69% do espectro a 77 K. O teor de liga obtido pelos espectros Mössbauer da amostra Fe11-precursora (sintetizada na presença de PEG 4 kg·mol⁻¹) foi superior ao obtido para a amostra Fe10@SiO₂-R (33,9%, obtida em água sem adição de agente de

superfície), discutida previamente (figura 20 e tabela 6), indicando que a presença do agente de superfície favorece a formação de liga. Devido a natureza não-cristalina da liga de $Fe_{1-x}B_x$, não foi possível identificar esta fase nas análises de DRX e SAED, contudo a presença de uma fase não cristalina foi visualizada nas imagens de HR-TEM (figura 37b), a qual provavelmente corresponde à esta liga. A composição em volume da amostra Fe11-precursora determinada por ICP-AES foi $Fe_{0,85}B_{0,15}$, em termos das frações molares, a qual concorda com a existência da fase α -Fe e de uma fase rica em boro, como determinado pela espectroscopia Mössbauer.

Tabela 13. Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer: deslocamento isomérico, desdobramento de quadrupolo (QS), campo hiperfino (H_{hf}) e área espectral (A) obtidos para as amostras Fe11-precursora e Fe11@ Fe_3O_4 -TTEG. O erro estimado para os parâmetros hiperfinos é $\pm 0,04 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\pm 1 \text{ kOe}$. O erro das áreas espectrais está estimado ser menor que $\pm 3\%$.

Amostra	T(K)	Sub-espectro	IS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	QS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	H_{hf} (kOe)	A (%)	Fase
Fe11-precursora	300	sexteto 1	0,01	0,00	331	21	α -Fe
	77		0,12	0,00	338	31	
	300	sexteto 2	0,08	-0,06	263	79	$Fe_{1-x}B_x$
	77		0,19	-0,04	291	69	
Fe11@ Fe_3O_4 -TTEG	300	sexteto 1	0,00	0,00	332	36	α -Fe
	77		0,11	-0,01	341	35	
	300	sexteto 2	0,30	-0,08	482	10	Fe_3O_4
	77		0,39	-0,02	505	11	
	300	sexteto 3	0,60	0,03	450	54	Fe_3O_4
	77		0,64	0,08	490	54	

Fonte: elaborado pela autora

Para a amostra Fe11@Fe₃O₄-TTEG (figura 41b) os espectros Mössbauer obtidos a 300 e 77 K foram ajustados com três sextetos. Um sexteto foi associado à fase α -Fe considerando os parâmetros hiperfinos (tabela 13) e estão em acordo com os resultados obtidos para a amostra Fe11-precursora. A área espectral deste sexteto a 77 K corresponde aproximadamente a 35% do total. Esse aumento na quantidade de α -Fe na amostra Fe11@Fe₃O₄-TTEG relativo à Fe11-precursora pode estar relacionado à maior instabilidade da fase Fe_{1-x}B_x frente ao processo de oxidação, a qual se desproporciona em α -Fe (e posterior oxidação a Fe₃O₄) e B₂O₃.⁵⁸

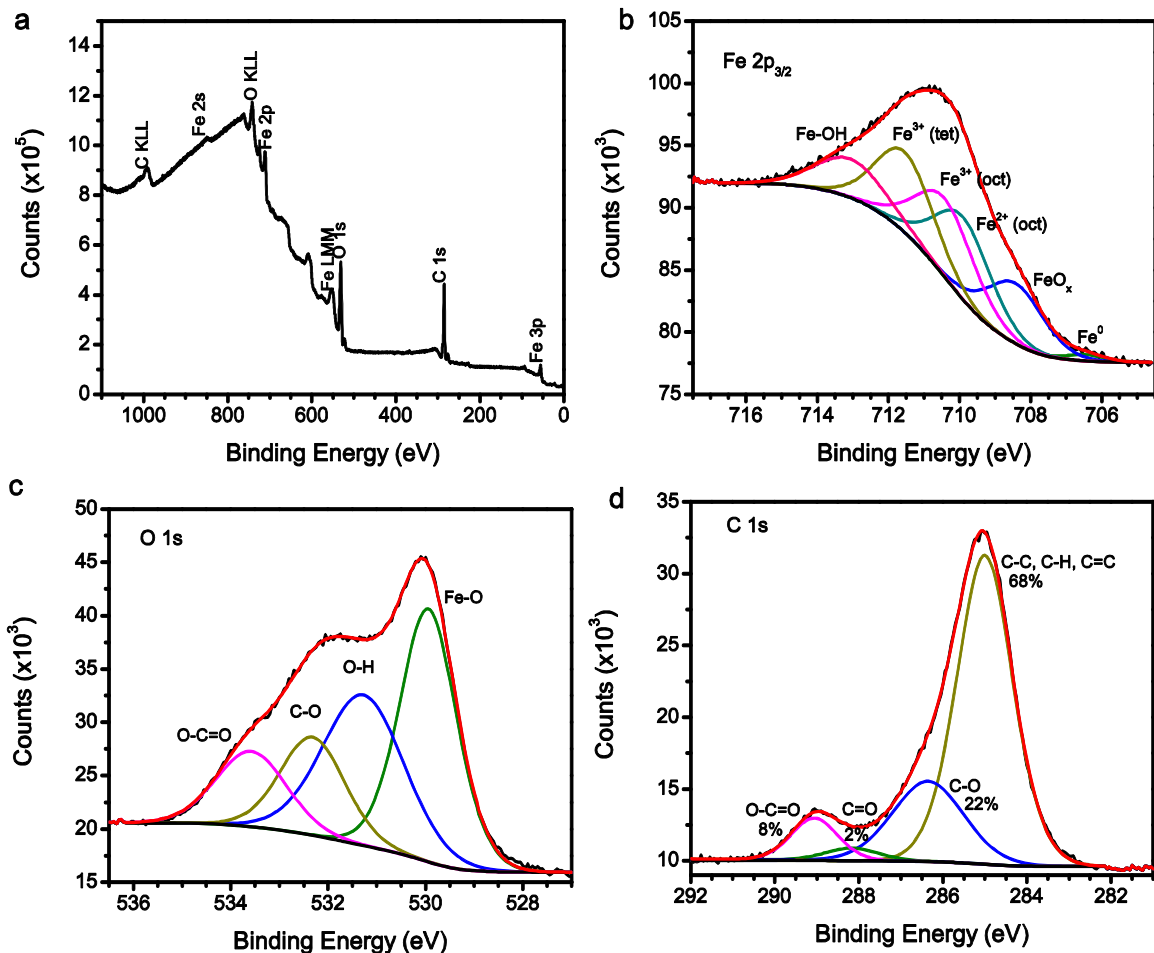
O espectro obtido à temperatura ambiente mostrou outras duas contribuições magnéticas, uma com IS=0,60 mm·s⁻¹ e H_{hf}=482 kOe relacionada a Fe³⁺ ocupando sítios tetraédricos e outra com IS=0,60 mm·s⁻¹ e H_{hf}=440 kOe a qual tem sido relacionada a Fe²⁺ e Fe³⁺ ocupando sítios octaédricos.¹¹⁵ A 77 K, as duas contribuições magnéticas mostram parâmetros hiperfinos consistente com Fe³⁺ (sexteto2, IS=0,39 mm·s⁻¹ e H_{hf}=505 kOe) e Fe²⁺ (sexteto 3, IS=0,64 mm·s⁻¹ e H_{hf}=490 kOe), a qual está em argumento com as multiplicidades dos íons para Fe₃O₄.^{136, 137}

A análise de XPS foi realizada para caracterização composição geral da superfície da amostra passivada Fe11@Fe₃O₄-TTEG. A figura 42a mostra o espectro exploratório da amostra Fe11@Fe₃O₄-3-TTEG onde foram observados picos a 285 eV, 530 eV e 710 eV, os quais correspondem a C1s, O1s e Fe2p, respectivamente. A tabela 14 mostra os parâmetros da deconvolução dos espectros C1s, O1s e Fe2p. A figura 42b mostra o espectro de alta resolução para a região do Fe2p_{3/2}. Os valores de energia de ligação e atribuições foram 706,0 eV (Fe⁰, atenuado pela casca de Fe₃O₄), 709,9 eV (Fe²⁺ em sítio octaédrico), 710,4 e 711,5 eV (Fe³⁺ em sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente) e estão em acordo com a literatura e com os resultados de Mössbauer.¹³⁸⁻¹⁴⁰ A figura 42c mostra as características para o espectro de O1s, o qual foi deconvoluído em quatro picos. A principal contribuição foi o oxigênio de rede (O²⁻). Os outros três picos correspondem a OH⁻ de óxido da superfície, C-O e O-C=O, os dois últimos surgindo da camada orgânica.¹³⁹

A deconvolução do espectro C1s levou a quatro picos a 285,0 eV, 286,4 eV, 288,2 eV e 289,1 eV que podem ser atribuídos a carbono alifático (C-C, C=C e C-H),

C-O-C e C-OH, C=O e O-C=O, as quais correspondem a ligações de carbono da cobertura orgânica na superfície, respectivamente (ver tabela 14).^{141, 142} O espectro na figura 42d mostra que o pico associado com as ligações de carbono alifático foi predominante (68%) enquanto que os picos associados com os grupos éter foram marcadamente menores em área (22%). O espectro C1s do poli(etileno glicol) e oligo(etileno glicol) consiste de um pico principal centrado em 286,5 eV, uma vez que nesses compostos todos os átomos de carbono partilham uma ligação com oxigênio.¹⁴³⁻¹⁴⁵ Entretanto, o alto conteúdo de carbono alifático e a perda da funcionalidade éter, evidenciada pelo espectro de C1s da amostra Fe11@Fe₃O₄-TTEG, indicou que ocorreu a degradação térmica do TTEG e de PEG residual durante reação de passivação, uma vez que o grau de retenção da estrutura do monômero foi baixo.

Figura 42. Espectros de XPS da amostra Fe@Fe₃O₄-3-TTEG. a) espectro geral; e espectros deconvoluídos de alta resolução: b) Fe2p; c) O1s; d) C1s.



Fonte: elaborado pela autora

Tabela 14. Parâmetros da deconvolução dos espectros de XPS de C1s, O1s e Fe2p medidos para a amostra Fe11@Fe₃O₄-3-TTEG.

Estado químico	Posição (eV)	FWHM (eV)	Percentual do pico (%)
C-H, C-C, C=O	285,00	1,56	68
C-O-C, C-OH	286,36	2,00	22
C=O	288,17	1,50	2
O-C=O	289,06	1,31	8
O ²⁻	529,94	1,37	38
OH ⁻	531,28	1,97	32
C-O	532,32	1,56	17
O-C=O	533,58	1,70	14
Fe ⁰	706,44	1,30	1
Fe-O	708,43	1,87	17
Fe ²⁺ (oct)	709,90	1,86	23
Fe ³⁺ (oct)	710,4	1,96	23
Fe ³⁺ (tet)	711,55	1,91	23
Fe-OH	713,07	2,30	13

Fonte: elaborado pela autora

Muitos estudos a respeito da degradação de compostos a base de PEG por termólise¹⁴³, plasma¹⁴⁵ ou irradiação com luz UV¹⁴² evidenciaram a formação de fragmentos moleculares com o aumento do conteúdo de carbono alifático bem como a redução do conteúdo de funcionalidades contendo oxigênio. Tem sido demonstrado por estudos de espectrometria de massas que dentre os fragmentos produzidos pela degradação de PEG e seus derivados estão espécies como H₂O, CO, CO₂ e radicais provenientes da cadeia principal contendo uma ou mais

unidades monoméricas.¹⁴³⁻¹⁴⁶ Como evidenciado pelo espectro de XPS C1s, os radicais de carbono alifáticos gerados no curso da síntese tendem a se enxertarem na superfície das partículas Fe₁₁@Fe₃O₄-TTEG.

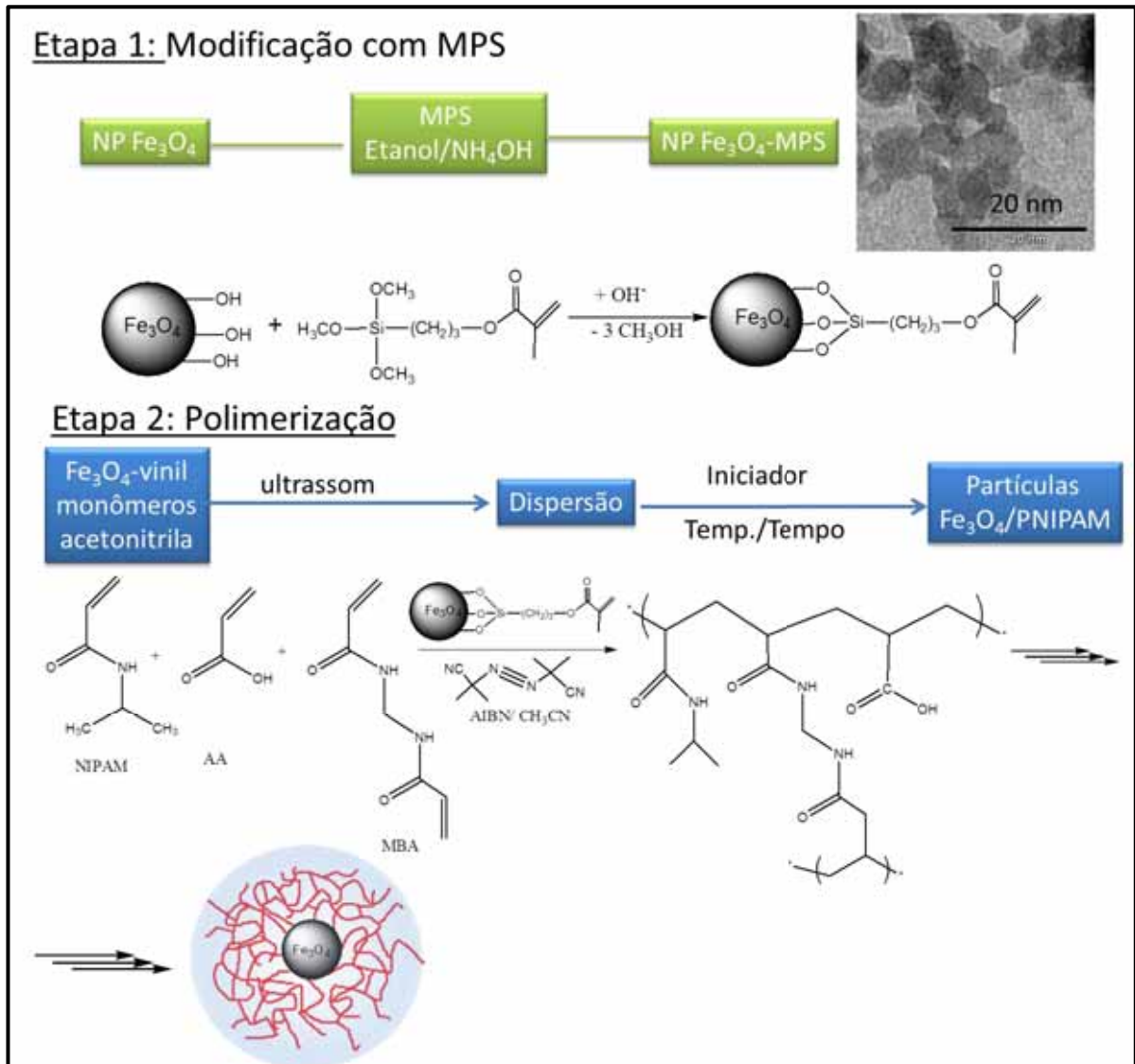
Na reação de passivação descrita nesse estudo, a degradação térmica do TTEG ocorre simultaneamente com a oxidação das partículas de ferro metálico e ambas as reações parecem estar correlacionadas.⁶⁹ Tem sido proposto que a complexação de cátions metálicos com átomos de oxigênio da cadeia do poli(óxido de etileno) (PEO) causa o enfraquecimento da ligação C-O, favorecendo sua cisão térmica a uma temperatura menor comparada com o PEO puro.¹⁴⁷ Similarmente, as nanopartículas de ferro metálico podem favorecer a degradação térmica do TTEG quando a temperatura reacional é elevada até 310 °C, levando a formação de espécies orgânicas reduzidas (alto teor de carbono alifático) concorrente com a formação de óxido de ferro. Nesse sentido, na utilização dos outros solventes glicóis TEG e DEG, de menor ponto de ebulição, a degradação térmica do solvente deveria ser menor por conta da menor temperatura que o sistema atinge e conseqüentemente o teor de óxido de ferro formado também seria menor, conforme foi observado para as amostras estudadas.

4.3. Nanopartículas e nanocompósitos poliméricos

O processo mais utilizado para preparação de géis de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) é a polimerização por precipitação. Inicialmente uma solução contendo o monômero NIPAM e reticulador (MBA ou outro) é aquecida em uma temperatura acima da LCST do PNIPAM e nesse ponto o iniciador é adicionado. Em tal temperatura as cadeias de PNIPAM em crescimento são hidrofóbicas e colapsam em nano-agregados.⁷⁸ O uso do reticulador proporciona entrecruzamento das cadeias poliméricas resultando na formação de uma rede.¹⁴⁸ A rede polimérica compõe as nanopartículas de hidrogéis as quais podem ser empregadas para o encapsulamento de nanopartículas magnéticas (figura 43). Neste caso as nanopartículas magnéticas são previamente funcionalizadas com moléculas contendo grupos vinílicos, como o MPTS, disponíveis para participação nas reações de polimerização. Alternativamente a polimerização em solução

empregando temperaturas baixas ($T < LCST$) e um sistema adequado de iniciador pode ser utilizada para a obtenção de cadeias lineares ou polímeros com baixo grau de reticulação e homopolímeros de PNIPAM.⁹³

Figura 43. Representação esquemática das etapas de funcionalização de nanopartículas magnéticas com MPS e de polimerização.



4.3.1. Nanopartículas poliméricas controles

Inicialmente foram sintetizados polímeros de PNIPAM na ausência de partículas magnéticas. Foram sintetizados polímeros controle, utilizando-se o processo de polimerização via radical livre por precipitação, sendo obtidas as

amostras PNIPAM5, PNIPAM6 e PNIPAM8. Foi sintetizada também uma amostra de PNIPAM homopolímero, sem a adição de reticulador e em temperatura de 4 °C (abaixo da LCST) para comparação. As condições reacionais das amostras obtidas foram resumidas na tabela 4.

Os espectros de ^1H -RMN das amostras controles PNIPAM5, PNIPAM6, PNIPAM8 e PNIPAM-homopolímero (figura 44 a, b, c) apresentam picos característicos da estrutura polimérica.¹⁴⁹ Os picos da cadeia principal apresentam-se alargados. O pico **a** (1,077 ppm, singleto, 6,14 H) é atribuído aos dois grupos metila e integra seis prótons. O pico **b** relacionados aos dois sinais em 1,5 ppm e 1,7 ppm (1,568 ppm, singleto, 0,74 H e 1,763, singleto, 0,44 H) é atribuído aos grupos metilenos. A equivalência desses dois prótons é quebrada pela distribuição conformacional do polímero. São comuns as polimerizações por radical livre originar polímeros atácticos, onde a distribuição dos grupos isopropilamida é aleatória, o que leva a observação de duas frequências distintas.¹⁵⁰ Os picos são bastante alargados e a integração total é de 1,16, menor que o valor esperado, 2. O pico **c** (2,07 ppm, singleto, 1,03 H) observado no espectro da amostra PNIPAM-homopolímero (figura 44a) é atribuído ao próton do carbono adjacente à carbonila (-CH-CONHR) e integra um próton. No espectro das demais amostras, PNIPAM5, PNIPAM6 e PNIPAM8, observa-se claramente que este pico fica bastante alargado e com baixa intensidade. Isto evidencia a formação de ramificações neste ponto da cadeia polimérica, o que pode ser devido ao efeito estabilizador de radical dos carbonos terciários.¹⁴⁹ As ramificações são passíveis de ocorrerem em processos radiculares e são mediadas por reações de transferência de cadeia para o polímero quando há grupos susceptíveis, sendo este processo favorecido pelo aumento da temperatura.¹⁴⁸ O pico **d** (3,94 ppm, singleto, 1H) é atribuído ao próton do carbono ligado ao átomo de nitrogênio (R-CH-NHCOR). O pico **e** (3,64 ppm, singleto, 4H) observado na amostra PNIPAM8 é atribuído aos hidrogênios metilênicos da cadeia do PEGDA, o qual foi utilizado como reticulador nesta amostra.¹⁵¹

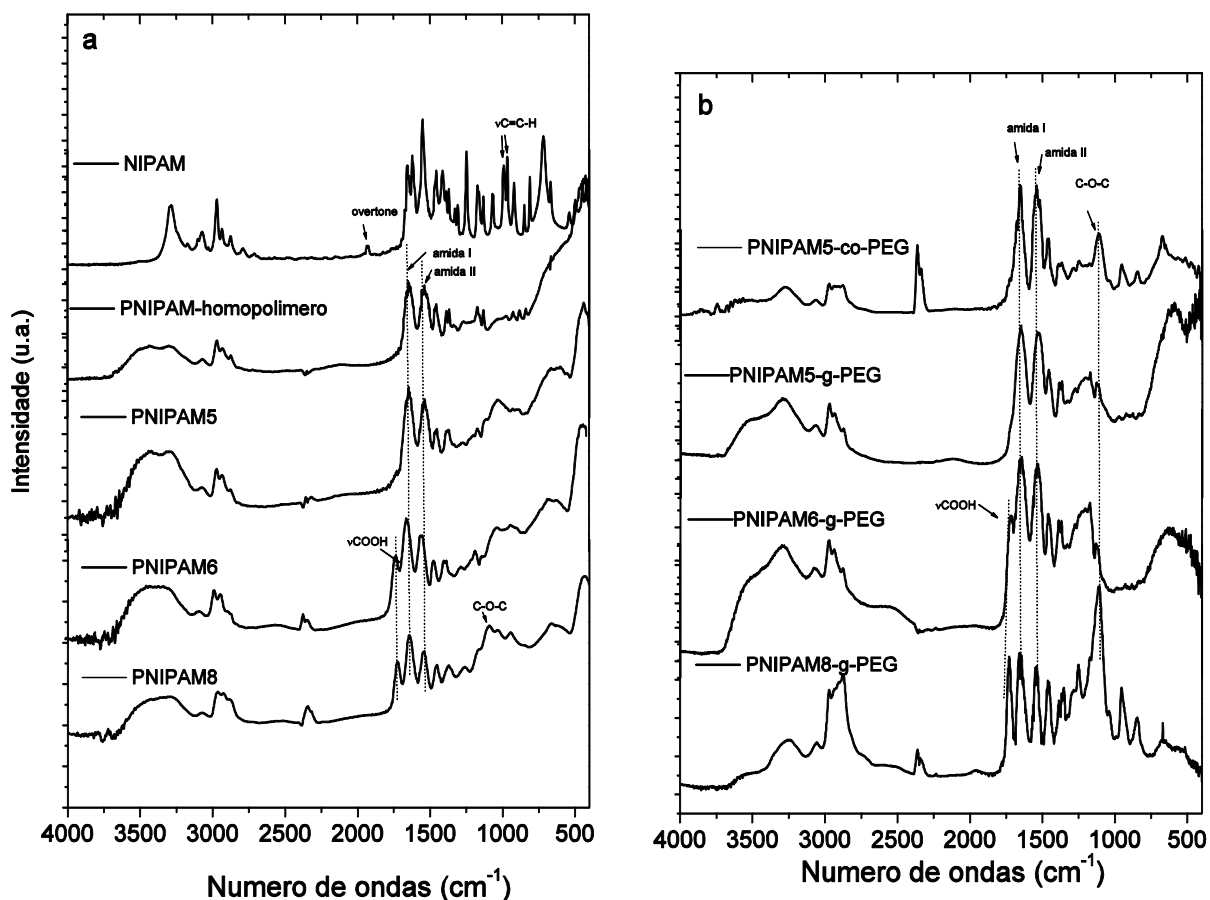
A temperatura de síntese tem grande impacto sobre a formação de partículas poliméricas. A síntese em temperaturas acima da temperatura crítica de transição do polímero fornece condições favoráveis para obtenção de nanogel, devido ao colapso das cadeias do polímero.¹⁵² Na temperatura mais elevada podem ocorrer reações de transferência de cadeia para o polímero, como evidenciado nos espectros de ¹H-RMN, proporcionando a reticulação do polímero.¹⁵²

Os espectros de ¹H-RMN das amostras controles após enxertia com PEGMA são mostrados nas figuras 44d, 44e e 44f. Além dos sinais atribuídos a presença dos grupos isopropiacrilamida e da cadeia principal, são observados os picos **e**, devido aos hidrogênios de carbono metileno da cadeia de PEG, e o pico **f** (3,32 ppm) atribuído ao grupo metóxido (-OCH₃).¹⁵³

Os espectros no infravermelho das amostras controle são bastante similares (figura 45). Na região de 3500-3200 cm⁻¹ observa-se que as bandas associadas com o estiramento N-H são muito mais alargadas que as observadas para o espectro do monômero. Observa-se em 3292 cm⁻¹ e 3070 cm⁻¹ o estiramento N-H ligado por ligações de hidrogênio.¹⁵⁴ As duas bandas sobrepostas em 3491 e 3431 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento N-H de amida livre.¹⁵⁴ Em 2971, 2932 e 2873 cm⁻¹ são observados os estiramentos C-H dos grupos metílico, metilênico e metínico da estrutura polimérica. Em 1650 cm⁻¹ pode ser observada a banda I de amida associada com o estiramento C=O. Em 1550 cm⁻¹ a banda de amida II devido aos modos acoplados de deformação N-H e estiramento C-N é observada.^{154, 155} Não são mais observados os modos vibracionais associados com a deformação dos átomos de hidrogênio do grupo vinílico em 988 e 960 cm⁻¹ com seu overtone em 1920 cm⁻¹ e estiramento C=C em 1654 cm⁻¹.¹⁴⁹

Nas amostras PNIPAM6 e PNIPAM8 e em suas respectivas derivadas enxertadas com PEG é observada a banda de estiramento de carbonila de ácido carboxílico em 1722 cm⁻¹ evidenciando a presença de ácido acrílico nesses polímeros.³³ Nas amostras contendo PEG, PNIPAM8 e amostras derivatizadas por enxertia com PEGMA, é possível observar a banda característica de estiramento de grupos C-O-C em 1108 cm⁻¹ devido aos grupos óxido de etileno da cadeia do PEG.¹⁵³

Figura 45. Espectros DRIFTS das amostras controles PNIPAM5, PNIPAM6 e PNIPAM8 antes (a) e após (b) enxertia com PEG.

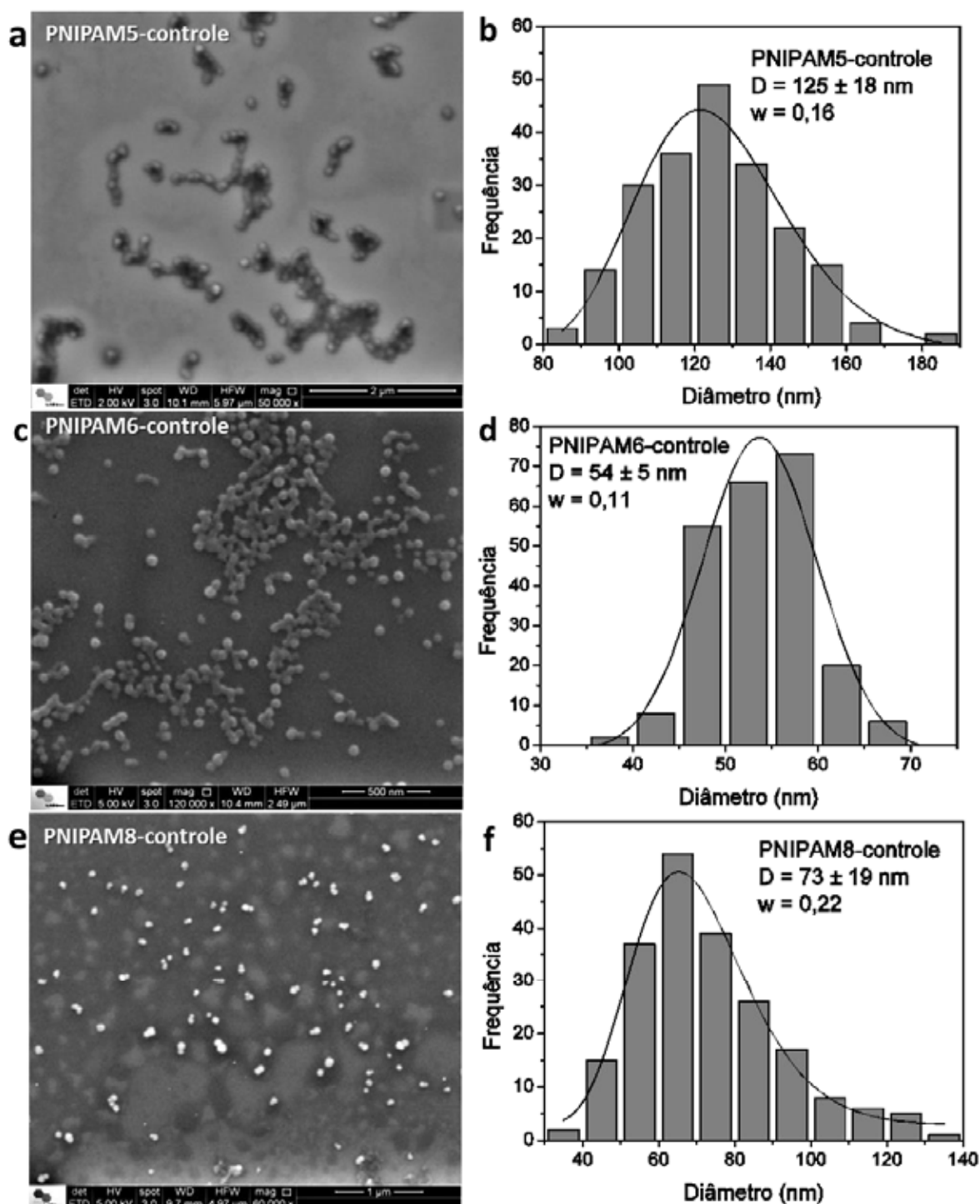


Fonte: Elaborado pela autora

Foram empregados três composições de monômeros na síntese de nanogéis poliméricos denominadas PNIPAM5, PNIPAM6 e PNIPAM8. Inicialmente foi verificado o potencial de cada composição em gerar nanopartículas poliméricas puras, controles. Na figura 46, as imagens de microscopia eletrônica de varredura revelam que as partículas sintetizadas apresentam morfologia esférica, com exceção da PNIPAM8-controle, cujas formas das partículas foram irregulares.

Os histogramas elaborados a partir da contagem de 300 partículas foram ajustados a uma curva de distribuição log-normal e os parâmetros diâmetro médios e desvio padrão extraídos foram: $D = 125 \pm 18$ nm e $w = 0,16$ para PNIPAM5-controle; $D = 54 \pm 5$ nm e $w = 0,11$ para PNIPAM6-controle; e $D = 73 \pm 19$ nm e $w = 0,22$ para PNIPAM8-controle.

Figura 46. Imagens de Microscopia eletrônica de varredura e histogramas das amostras de nanopartículas poliméricas: a-b) PNIPAM5-controle; c-d) PNIPAM6-controle; e-f) PNIPAM8-controle



Fonte: Elaborado pela autora

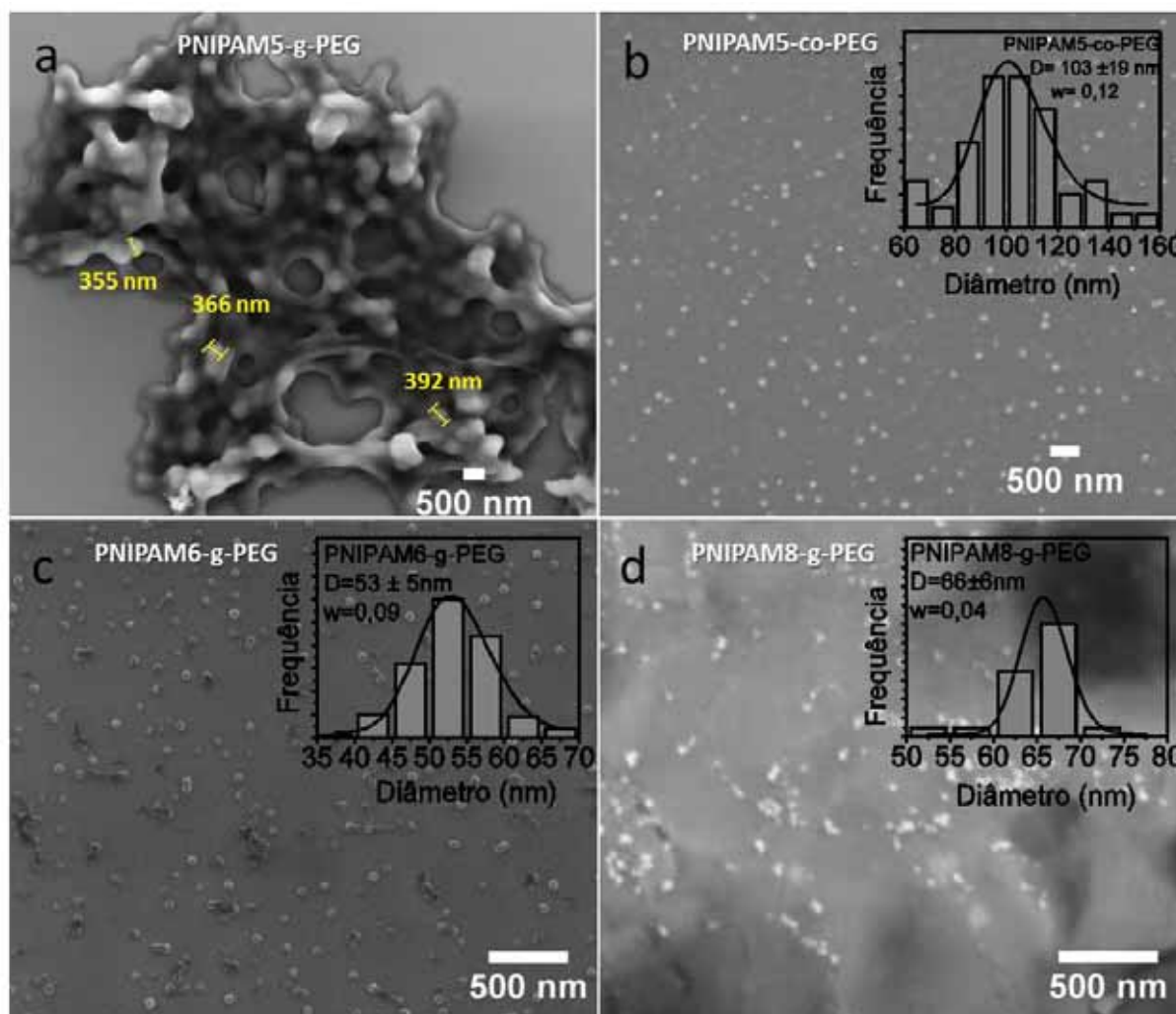
A partir dos dados de microscopia é possível observar que o ácido acrílico exerce papel fundamental no controle do diâmetro médio das partículas, uma vez que as amostras que contém o ácido (PNIPAM8-controle e PNIPAM6-controle)

apresentaram tamanhos de partícula próximos e cerca de 40 a 50 % menores que amostra sintetizada na ausência do ácido (PNIPAM5-controle). No processo de polimerização por precipitação livre de surfactante, inicialmente o monômero utilizado é solúvel no solvente, mas as cadeias poliméricas que se formam durante o curso da reação não são. No caso da poli(N-isopropilacrilamida), uma vez que a temperatura de síntese é acima da LCST do polímero as cadeias formadas colapsam possibilitando a formação de nanopartículas. Nesse cenário, o ácido acrílico atua como estabilizador dos núcleos poliméricos, fazendo com que os agregados colapsados sejam menores, portanto, produzindo nanopartículas menores.³³

Observa-se ainda a influência do reticulador utilizado sobre a morfologia das nanopartículas obtidas. Nas sínteses realizadas utilizando o MBA foi observada a presença de nanopartículas esféricas, contudo quando se utilizou o PEGDA foi obtido um grande número de partículas irregulares (figura 46e). Sugere-se que a diferença de morfologia entre as nanopartículas produzidas por cada reticulador tenha sido provocada pela diferença no tamanho dos segmentos moleculares desses reticuladores.¹⁵⁶ O PEGDA possui massa molecular média numérica de $700 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ apresentando segmentos moleculares bem maiores que o MBA que possui massa molecular igual a $154 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dessa forma, nas partículas sintetizadas com o PEGDA os pontos de conexão entre cadeias devem ser mais distantes o que influencia na densidade de reticulação do polímero.

A figura 47 mostra imagens de SEM das amostras controles PNIPAM5-g-PEG, PNIPAM5-co-PEG, PNIPAM6-g-PEG e PNIPAM8-g-PEG após enxertia com PEGMA. As amostras enxertadas apresentaram grupos de partículas interconectadas pela camada de PEG, sendo que para a amostra PNIPAM5-g-PEG foram observados agregados grandes de partículas na faixa de 300 nm em tamanho. Os diâmetros médios obtidos para as amostras PNIPAM6-g-PEG e PNIPAM8-g-PEG permaneceram similares ao das partículas precursoras, iguais a $53 \pm 5 \text{ nm}$ e $66 \pm 6 \text{ nm}$, respectivamente. A amostra PNIPAM5-co-PEG, na qual o PEGMA é adicionado concomitantemente ao NIPAM e a síntese realizada em uma única etapa, o tamanho de partículas observado foi $103 \pm 19 \text{ nm}$.

Figura 47. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e histogramas das amostras de nanopartículas poliméricas: a) PNIPAM5-g-PEG; b) PNIPAM5-co-PEG c) PNIPAM6-g-PEG; d) PNIPAM8-g-PEG.



Fonte: Elaborado pela autora

Esses resultados indicam que na ausência de um agente estabilizador coloidal, os nanogéis de PNIPAM sofrem agregação durante a reação de enxertia com PEGMA, resultando em agregados grandes recobertos com uma massa de PEG. Com o emprego do PEGMA como copolímero, adicionado juntamente com o monômero NIPAM, a agregação é evitada, sendo observadas partículas poliméricas individuais. Nas amostras contendo ácido acrílico (PNIPAM6-g-PEG e PNIPAM8-g-PEG), o ácido ajuda a manter a estabilidade coloidal dos nanogéis, permitindo maior controle da etapa de enxertia na superfície das partículas poliméricas.

4.3.2. Nanocompósitos poliméricos

Foram obtidas partículas magnéticas com recobrimento de PNIPAM empregando-se como caroço nanopartículas de óxido de ferro (MGT) com diâmetros médios obtidos por TEM de $8,8 \pm 0,2$ nm, as quais foram sintetizadas pelo método de decomposição térmica de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em TTEG, conforme descrito 3.2.2. Em uma etapa preliminar as partículas foram funcionalizadas com MPTS e posteriormente utilizadas nas reações de polimerização. As condições reacionais foram descritas na tabela 4. Os parâmetros de síntese variados foram mantidos respectivos à amostra polimérica controle, excetuando-se a adição das nanopartículas magnéticas.

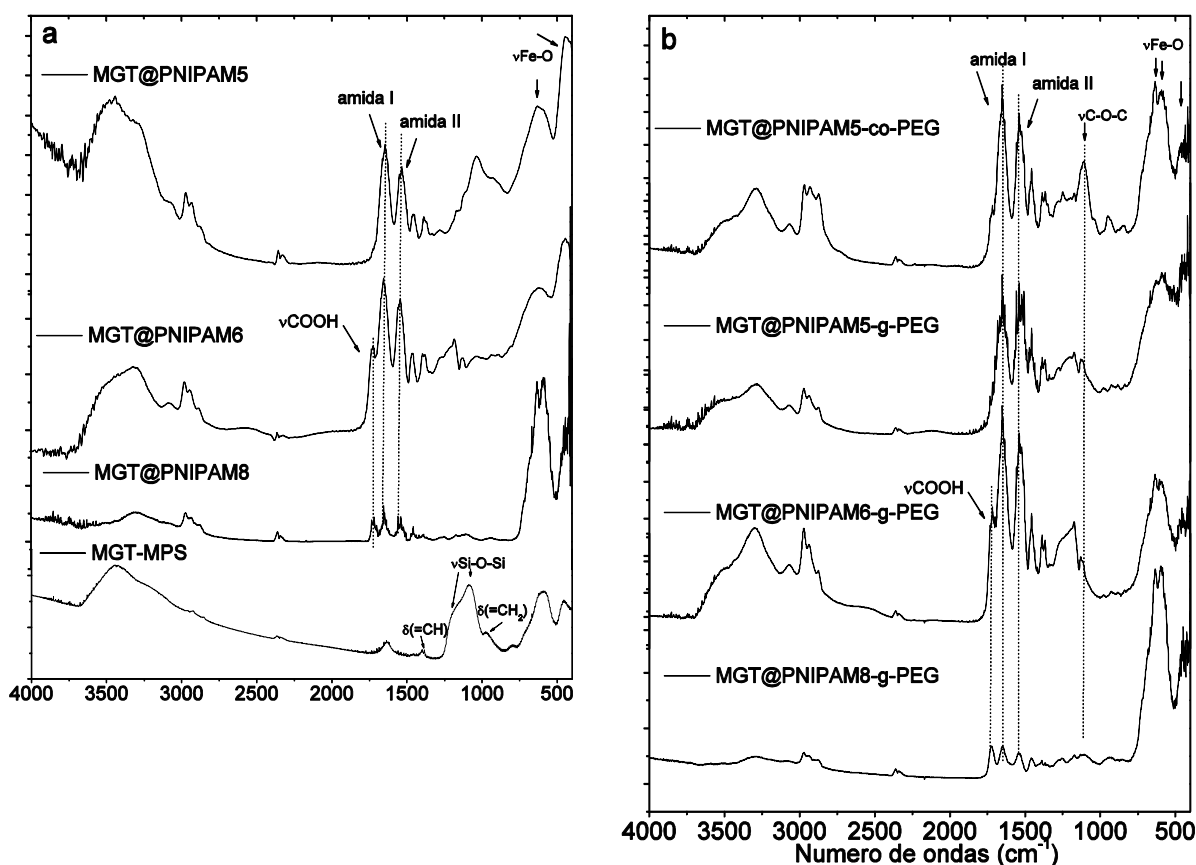
As três composições de PNIPAM5, PNIPAM6 e PNIPAM8 foram utilizadas na obtenção de nanogéis contendo nanopartículas magnéticas (MGT).

A figura 48 mostra os espectros DRIFTS das amostras de nanogéis sintetizados na presença de nanopartículas magnéticas. Na figura 48a, são observadas, no espectro da amostra de nanopartículas funcionalizadas MGT-MPTS, as bandas características de vibrações fundamentais da rede cristalina do óxido de ferro em 440, 580 e 623 cm^{-1} devido aos modos de estiramento Fe-O.¹⁵⁷ No espectro é possível observar bandas relativas aos modos de estiramento e deformação de grupos hidroxila de superfície provenientes da estrutura do óxido (Fe-OH) e de água adsorvida (H-O-H) em 3450 cm^{-1} e 1636 cm^{-1} , respectivamente.¹¹¹ As bandas alargadas com máximos em 1190 e 1080 cm^{-1} são característicos dos modos de estiramento O-Si-O. São observadas em 1399 cm^{-1} e 959 cm^{-1} os modos de deformação fora do plano C-H do grupo vinil $\delta(=\text{CH})$ e $\delta(=\text{CH}_2)$, respectivamente, confirmando a funcionalização da superfície com o MPTS.¹⁵⁸

Os espectros no infravermelho das amostras de nanogéis de PNIPAM contendo nanopartículas magnéticas MGT@PNIPAM5, MGT@PNIPAM6 e MGT@PNIPAM8 e das respectivas amostras derivatizadas por enxertia com PEGMA MGT@PNIPAM5-co-PEG, MGT@PNIPAM5-g-PEG, MGT@PNIPAM6-g-PEG e MGT@PNIPAM8-g-PEG apresentam as mesmas bandas características observadas para as amostras controles em adição às bandas características do óxido de ferro. Em todas as amostras são observadas as bandas de amida I em 1646 cm^{-1} e amida II em 1549 cm^{-1} . Nos espectros das amostras MGT@PNIPAM6,

MGT@PNIPAM8, MGT@PNIPAM6-g-PEG e MGT@PNIPAM8-g-PEG observa-se o modo de estiramento de ácido carboxílico $\nu(\text{COOH})$ em 1713 cm^{-1} confirmando a incorporação do ácido acrílico na estrutura polimérica.³³ Em todas as amostras contendo nanopartículas magnéticas são observadas bandas em $440, 580$ e 640 cm^{-1} , atribuídas aos modos de estiramento Fe-O associados às vibrações fundamentais da rede cristalina do óxido de ferro.¹⁵⁷ Nos espectros das amostras após a enxertia com PEGMA (figura 48b) é possível observar a banda característica de estiramento de grupos C-O-C em $1108\text{-}1136 \text{ cm}^{-1}$ devido aos grupos óxido de etileno da cadeia do PEG.¹⁵⁹

Figura 48. Espectros DRIFTS das amostras de nanogéis contendo nanopartículas magnéticas MGT@PNIPAM5, MGT@PNIPAM6, MGT@PNIPAM8 e MGT@PNIPAM5-co-PEG e após enxertia com PEG MGT@PNIPAM5-g-PEG, MGT@PNIPAM6-g-PEG, MGT@PNIPAM8-g-PEG.



Fonte: Elaborado pela autora

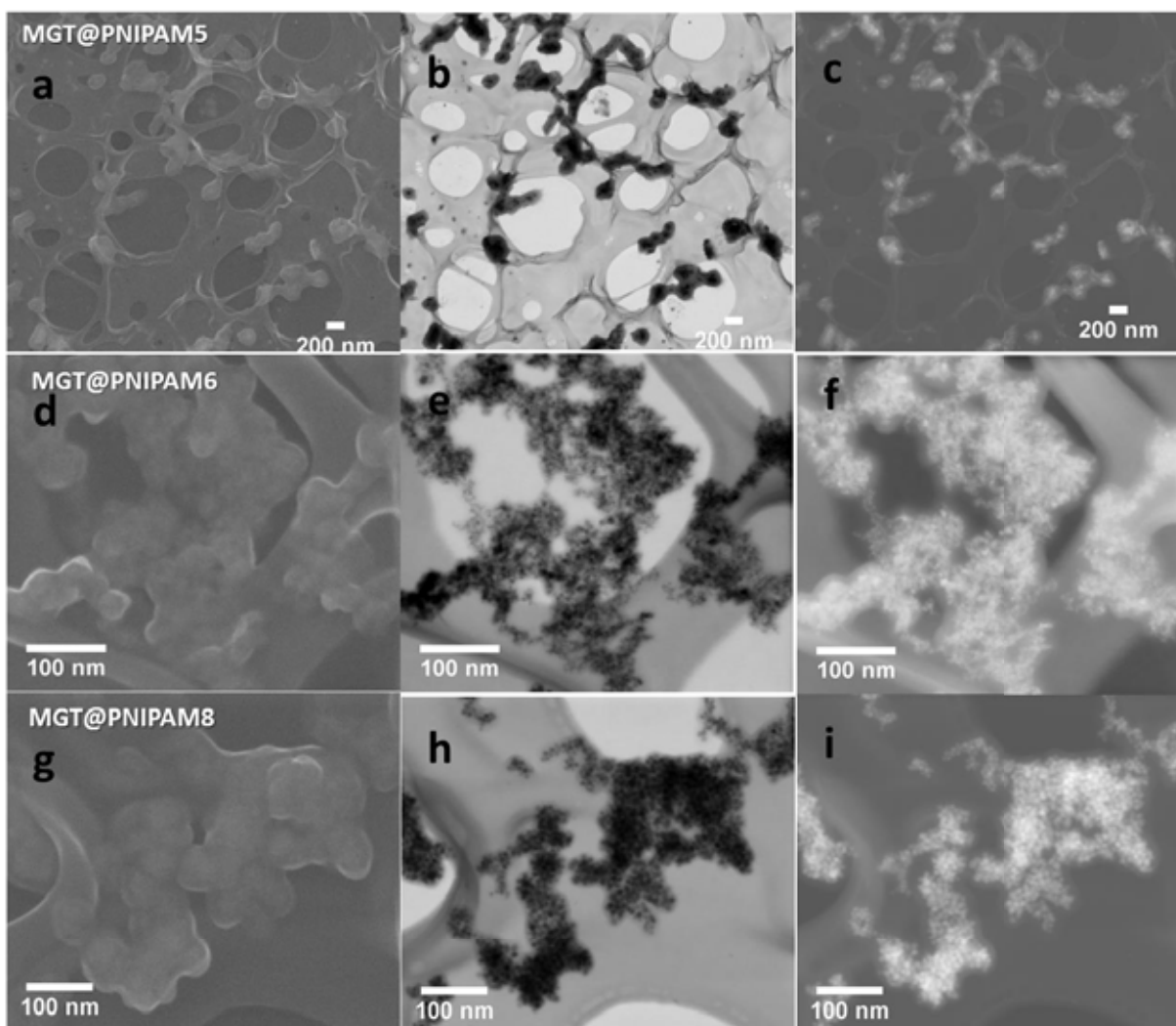
A figura 49 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura em modo STEM das amostras MGT@PNIPAM5, MGT@PNIPAM6 e MGT@PNIPAM8. As

imagens de elétrons secundários revelam partículas de nanogéis com morfologia irregular à esférica, interconectadas formando agregados poliméricos. Nas amostras MGT@PNIPAM6 e MGT@PNIPAM8 a visualização da região de contorno entre partículas individuais não é nítida. Os tamanhos das partículas poliméricas presentes nos agregados foram da ordem de 172 nm, 42 nm e 93 nm para MGT@PNIPAM5, MGT@PNIPAM6 e MGT@PNIPAM8, respectivamente. Esse resultado revelou uma tendência para tamanhos maiores quando a polimerização foi realizada na presença de nanopartículas magnéticas.

As imagens de campo claro e HAADF revelam a existência de nanopartículas de magnetita (MGT) no interior dos nanogéis, sendo a densidade de nanopartículas de MGT observada maior para as amostras MGT@PNIPAM6 e MGT@PNIPAM8 e menor para MGT@PNIPAM5.

Em todas as amostras se observa elevada agregação de partículas de MGT. É possível que a agregação das partículas MGT tenha ocorrido por desestabilização coloidal durante a síntese de polimerização ou mesmo durante a etapa reacional com o precursor de sílica MPTS.²⁵ Na amostra sintetizada MGT@PNIPAM5, a distribuição das nanopartículas magnéticas foi mais homogênea entre partículas de polímero individuais, porém foram observadas partículas do polímero segregadas. Nas amostras MGT@PNIPAM6 e MGT@PNIPAM8 foram observadas áreas de agregados maiores com grande densidade de nanopartículas magnéticas. A maior agregação das nanopartículas magnéticas nessas amostras pode estar relacionada com a presença do ácido acrílico. O ponto isoelétrico das nanopartículas magnéticas após serem funcionalizadas com o MPTS foi igual a pH 3,2 devido à inclusão de grupos Si-OH na superfície.⁹⁵ Na presença do ácido acrílico o potencial zeta de superfície das nanopartículas magnéticas pode ser levado às proximidades do ponto isoelétrico reduzindo os mecanismos de repulsão eletrostática e favorecendo a agregação das mesmas.

Figura 49. Imagens de microscopia eletrônica de varredura em modo STEM das amostras: a-c) MGT@PNIPAM5; e-f) MGT@PNIPAM6; g-i) MGT@PNIPAM8. Imagens à esquerda, centro e direita foram obtidas em modo de elétrons secundários, campo claro e HAADF, respectivamente.



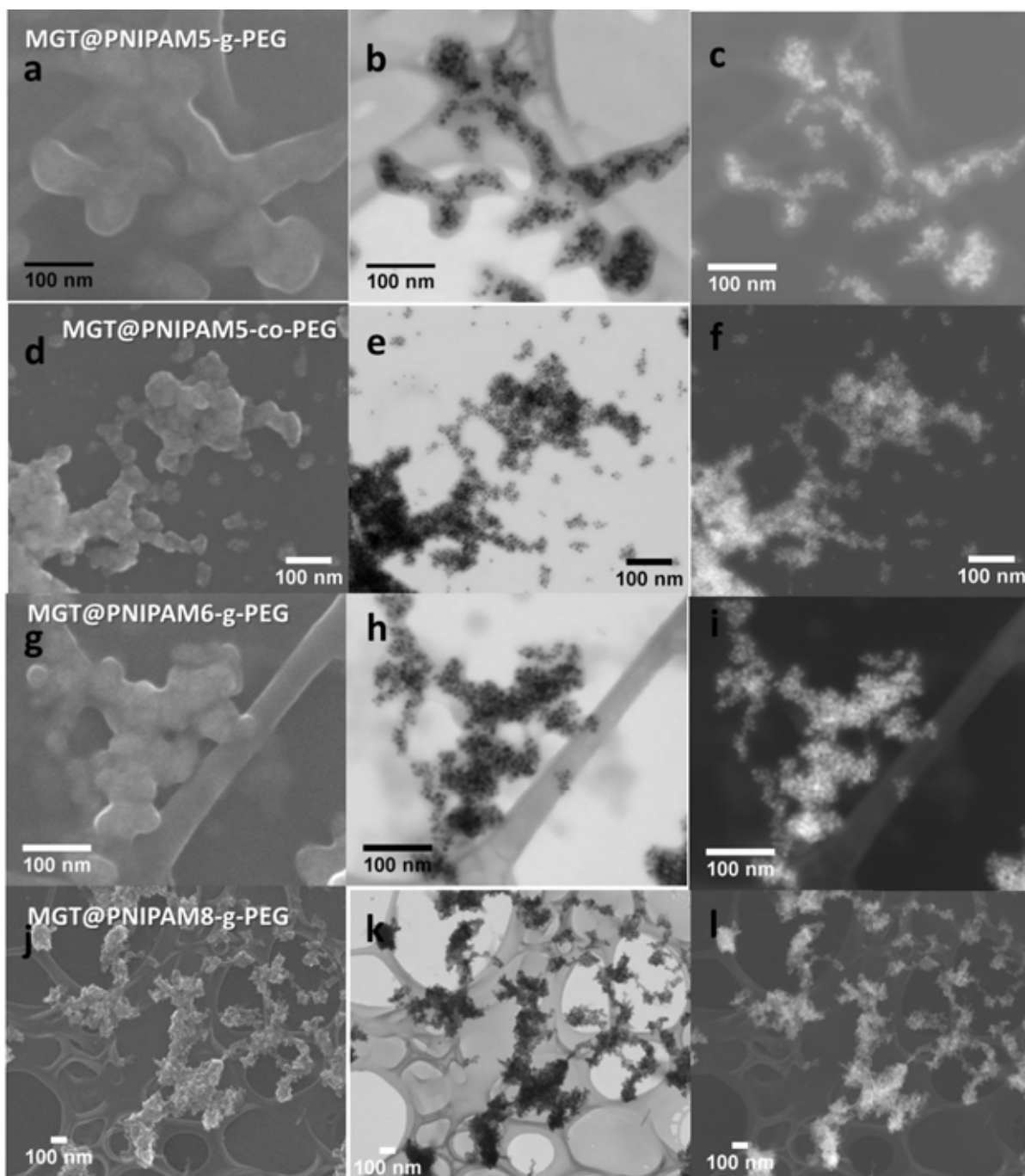
Fonte: Elaborado pela autora

A figura 50 mostra as imagens de STEM das amostras após a enxertia com PEG MGT@PNIPAM5-g-PEG, MGT@PNIPAM6-g-PEG, MGT@PNIPAM8-g-PEG e da amostra copolímero MGT@PNIPAM5-co-PEG.

As imagens obtidas no modo de elétrons secundários revelam a presença de agregados poliméricos interconectados. Esses agregados são caracterizados pela ausência de uma região de contorno nítida que estabeleça uma separação entre partículas individuais. Os tamanhos de partículas foram estimados ser da ordem de 69 nm, 46 nm e 78 nm para as amostras MGT@PNIPAM5-g-PEG, MGT@PNIPAM6-g-PEG, MGT@PNIPAM8-g-PEG, respectivamente e de 41 nm para a amostra MGT@PNIPAM5-co-PEG. A redução no tamanho de partículas após a enxertia com

PEGMA não pode ser considerada quantitativamente, uma vez que devido à presença de partículas na sua maioria na forma de agregados, não foi possível obter estatística de distribuição de tamanhos. Assim, considera-se que a etapa de enxertia com PEGMA não resultou na modificação significativa do tamanho das partículas.

Figura 50. Imagens de microscopia eletrônica de varredura em modo STEM das amostras: a-c) MGT@PNIPAM5-g-PEG; e-f) MGT@PNIPAM6-g-PEG; g-i) MGT@PNIPAM8-g-PEG. Imagens à esquerda, centro e direita foram obtidas em modo de elétrons secundários, campo claro e HAADF, respectivamente.

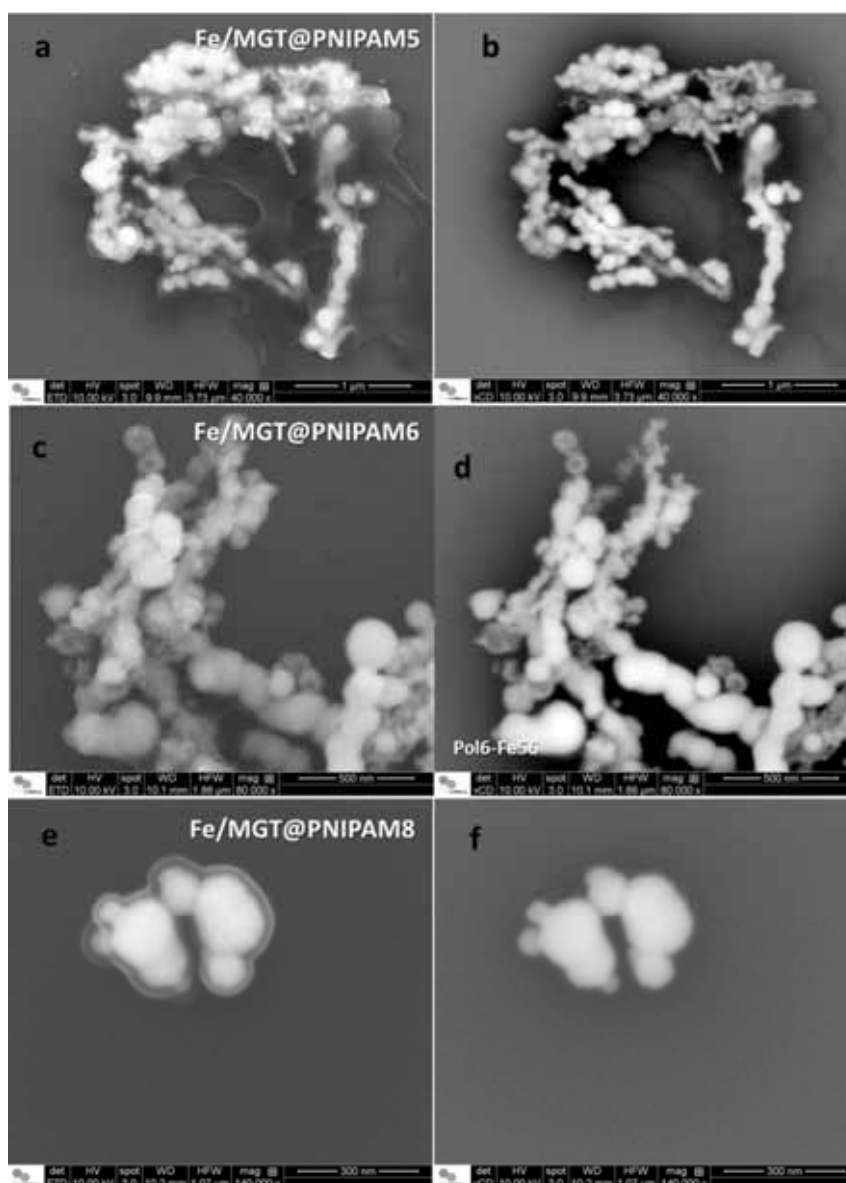


Fonte: Elaborado pela autora

As imagens de campo claro e de HAADF revelam a presença de um grande número de nanopartículas magnéticas no interior das partículas poliméricas sendo a morfologia e distribuição de partículas análoga à observada para as partículas anteriores à etapa de enxertia com PEGMA.

A figura 51 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura nos modos de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados para as amostras de nanopartículas de ferro metálico recobertas com polímero seguindo as composições PNIPAM5, PNIPAM6 e PNIPAM8.

Figura 51. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários (esquerda) e de elétrons retroespalhados (direita) das amostras de nanopartículas magnéticas recobertas com PNIPAM: a-b) Fe/MGT@PNIPAM5; c-d) Fe/MGT@PNIPAM6; e-f) Fe/MGT@PNIPAM8.



Fonte: Elaborado pela autora

A partícula metálica empregada foi a Fe₁₃@Fe₃O₄-TTEG sendo referida de modo simplificado como Fe/MGT nas partículas recobertas com PNIPAM. As partículas Fe/MGT foram encapsuladas pela camada de polímero, conforme evidenciado pela diferença de contraste de massa nas imagens. A agregação é mais pronunciada nas amostras sintetizadas com a amostra contendo nanopartículas de ferro metálico, devido à elevada atração magnética entre as partículas. Na amostra Fe/MGT@PNIPAM5, (figura 51a e 51b) observa-se segregação do polímero. Nas amostras Fe/MGT@PNIPAM6 e Fe/MGT@PNIPAM8 observa-se que a síntese resultou em uma camada polimérica recobrando as partículas metálicas de menor espessura. Nessas amostras, o material polimérico segregado durante a síntese foi removido nos processos de lavagem e decantação magnética.

A figura 52 mostra as curvas de análise termogravimétrica (TG) das amostras de nanogéis contendo nanopartículas magnéticas e a tabela 15 mostra os eventos de perda de massa e a fração mássica de polímero presente nas amostras. Foram observados dois eventos de perda de massa para as amostras estudadas. O evento 1 ocorreu na faixa de temperatura de 25 a 210 °C para as amostras MGT@PNIPAM5, MGT@PNIPAM5-g-PEG e MGT@PNIPAM5-co-PEG e de 25 °C a 175 °C para as amostras MGT@PNIPAM6, MGT@PNIPAM6-g-PEG, MGT@PNIPAM8 e MGT@PNIPAM8-g-PEG e foi atribuído a desidratação, sendo obtidos valores de perda de massa entre 3,7 a 18% (tabela 15). O evento 2 foi atribuído a degradação do conteúdo polimérico presente nas amostras, sendo observado na faixa de temperaturas de 250 °C a 520 °C para as amostras MGT@PNIPAM5, MGT@PNIPAM5-g-PEG e MGT@PNIPAM5-co-PEG e de 150 °C a 460 °C para as amostras MGT@PNIPAM6, MGT@PNIPAM6-g-PEG, MGT@PNIPAM8 e MGT@PNIPAM8-g-PEG. Os teores de perda de massa devido à degradação da fração orgânica presente nas amostras variaram de 20% a 65% e os teores de resíduo variaram entre 16% a 75%. A fração mássica de polímero nas amostras foi calculada utilizando-se a Eq. 22.

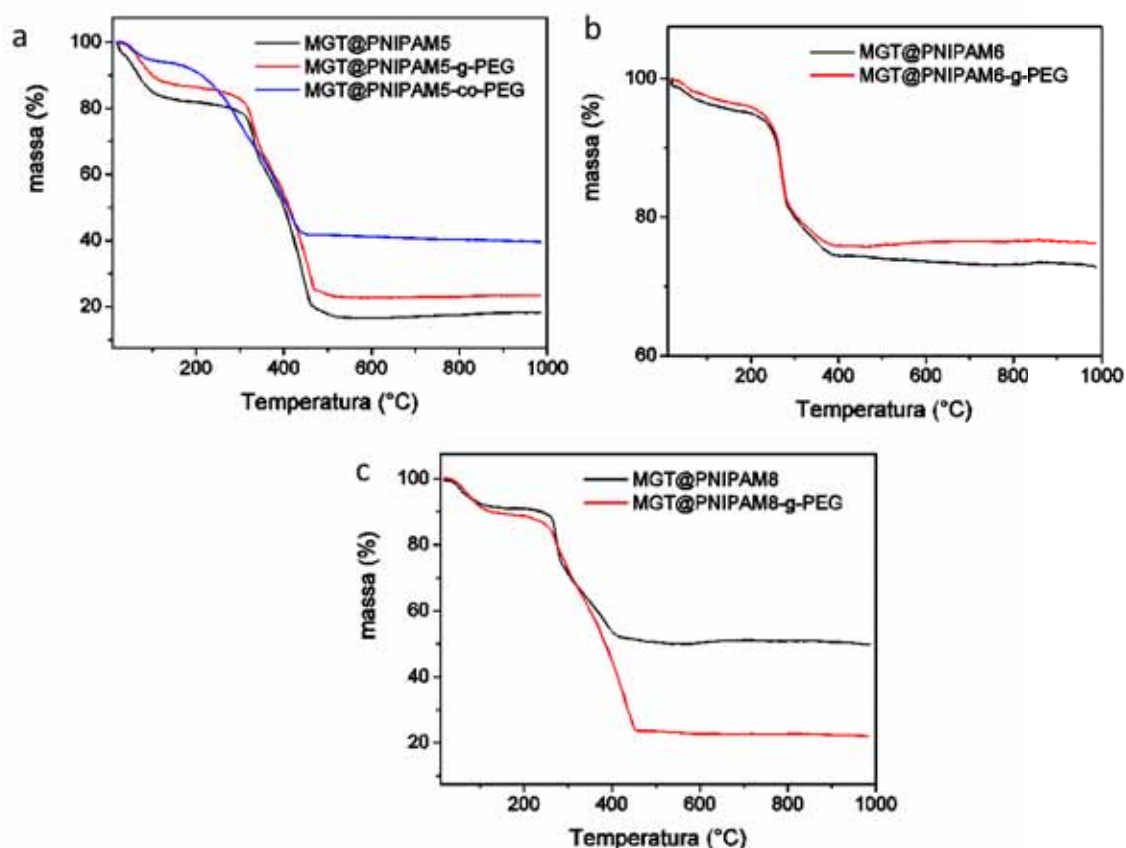
$$\text{Fração mássica de polímero} = \frac{\% \text{de massa no evento 2}}{\% \text{de massa no evento 2} + \% \text{ massa do resíduo}} \times 100\% \quad \text{Eq. 22}$$

As amostras MGT@PNIPAM5, MGT@PNIPAM5-g-PEG apresentaram 79,3 e 73,4 % de fração mássica de polímero, respectivamente, estando em acordo com as

densidades de nanopartículas magnéticas menores observadas para essas amostras nas imagens de HAADF (figuras 49b e 50b). A amostra MGT@PNIPAM5-co-PEG apresentou menor fração de polímero, 55,3%, indicando maior incorporação de nanopartículas magnéticas no interior das partículas de nanogéis.

As amostras MGT@PNIPAM6 e MGT@PNIPAM6-g-PEG apresentaram as menores frações de polímero dentre todas as amostras, 20,9 % e 20,1%, respectivamente, estando em acordo com a elevada densidade de nanopartículas magnéticas observada no interior dos agregados poliméricos nas imagens de HAADF (figuras 49e e 50h). As amostras MGT@PNIPAM8 e MGT@PNIPAM8-g-PEG apresentaram frações de polímero iguais a 43,0 % e 73,2 %, respectivamente.

Figura 52. Curvas de TG obtidas para as amostras contendo nanopartículas magnéticas: a) MGT@PNIPAM5, MGT@PNIPAM5-g-PEG e MGT@PNIPAM5-co-PEG; b) MGT@PNIPAM6 e MGT@PNIPAM6-g-PEG; c) MGT@PNIPAM8 e MGT@PNIPAM8-g-PEG.



Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 15. Percentuais de perda de massa e fração mássica de polímero, obtidos por TG.

Amostra	Massa (%)		Resíduo (%)	^a Fração mássica de polímero (%)
	Evento 1	Evento 2		
MGT@PNIPAM5	18,0	65,0	17,0	79,3
MGT@PNIPAM5-g-PEG	13,6	63,4	23,0	73,4
MGT@PNIPAM5-co-PEG	6,1	51,9	42,0	55,3
MGT@PNIPAM6	4,7	20,9	74,4	21,9
MGT@PNIPAM6-g-PEG	3,8	20,3	76,0	21,1
MGT@PNIPAM8	8,9	39,2	52,0	43,0
MGT@PNIPAM8-g-PEG	11,1	65,1	23,8	73,2

^a A fração mássica de polímero foi calculada pela eq.22.

Fonte: Elaborado pela autora

4.3.3. Estudo do comportamento termossensível dos nanogéis e nanocompósitos poliméricos

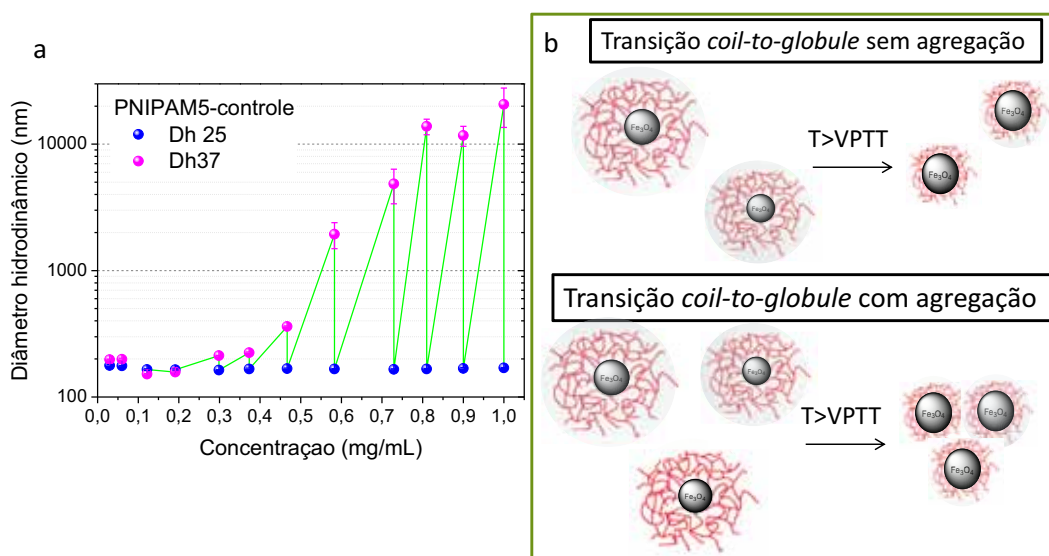
As moléculas de PNIPAM possuem solubilidade dependente da temperatura. O grau de intumescimento do polímero muda drasticamente ao ser alcançada a temperatura crítica de solução (LCST) e o polímero passa a ser insolúvel.³⁸ Uma vez que a temperatura crítica é alcançada ocorre o colapso das cadeias de polímero devido a uma transição do tipo “*coil-to-globule*” seguida de agregação. A precipitação do polímero é visualizada pelo aumento da turbidez devido ao aumento da luz espalhada pela solução. Diferente de moléculas, os nanogéis são formados por redes poliméricas interconectadas. Análogo à LCST para cadeias poliméricas, a temperatura na qual a transição ocorre para nanogéis é denominada VPTT (*volume phase transition temperature*).⁸⁸ A técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) tem sido frequentemente empregada para obtenção de informações a respeito de tamanho de partículas poliméricas coloidais, para determinação do ponto de turvação (*cloud point*) e na detecção da transição *coil-to-globule* em soluções ou suspensões diluídas.³⁸

Através da otimização das condições de análise a técnica de DLS permite separar os efeitos do colapso das cadeias numa transição do tipo *coil-to-globule* do evento de agregação, quando as suspensões medidas são suficientemente diluídas devido à maior distância entre as partículas poliméricas.^{38, 88} A figura 53 ilustra esse comportamento para a amostra PNIPAM5-controle, onde os diâmetros hidrodinâmicos (Dh) foram medidos abaixo e acima da temperatura crítica do PNIPAM em diferentes concentrações. Em concentrações acima de 0,3 mg·mL⁻¹, os valores de Dh crescem rapidamente com o aumento da concentração, sugerindo

que a transição de volume é acompanhada da agregação das partículas de nanogéis. Abaixo de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ o diâmetro diminui com o aumento da temperatura, indicando uma transição do tipo *coil-to-globule* sem a ocorrência de agregação das partículas colapsadas. Para esta amostra concentrações abaixo de $0,05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ situaram-se fora do limite de detecção da técnica e as medidas não puderam ser efetuadas. Os eventos de transição de volume para partículas de PNIPAM são ilustrados esquematicamente na figura 53b. Quando em solução aquosa, o polímero é totalmente intumescido e o comportamento varia entre solução de polímero e de coloide dependendo da densidade de reticulação. Com o aumento da temperatura a rede polimérica se contrai provocando uma continua diminuição no tamanho de partículas do nanogel.

A quantidade de luz espalhada por uma partícula coloidal depende do tamanho e da natureza do material da qual é composta. Devido à proximidade dos índices de refração do PNIPAM (1,32) com o da água (1,33), as amostras constituídas por partículas pequenas precisaram ser medidas em concentrações mais elevadas.^{160, 161} Devido a estes fatores acrescidos da estabilidade coloidal de cada amostra não foi possível acessar a transição do tipo *coil-to-globule* para todas as amostras, sendo em alguns casos observada a agregação em todas as concentrações estudadas.

Figura 53. a) Diâmetro hidrodinâmico em função da concentração medidos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $37 \text{ }^\circ\text{C}$ para a amostra PNIPAM5-controle.



Fonte: Elaborado pela autora

As amostras de nanogéis sintetizadas foram analisadas por DLS em diversas temperaturas para avaliar o comportamento termossensível das mesmas. A figura 54 mostra as curvas de diâmetro hidrodinâmico (Dh) em função da temperatura para as amostras controles PNIPAM5-controle, PNIPAM6-controle e PNIPAM8-controle e para as amostras controles após enxertia com PEGMA PNIPAM5-g-PEG, PNIPAM5-co-PEG, PNIPAM6-g-PEG e PNIPAM8-g-PEG. As curvas de Dh em função da temperatura apresentaram comportamento sigmoide e foram ajustadas à função de Boltzmann (Eq.23).

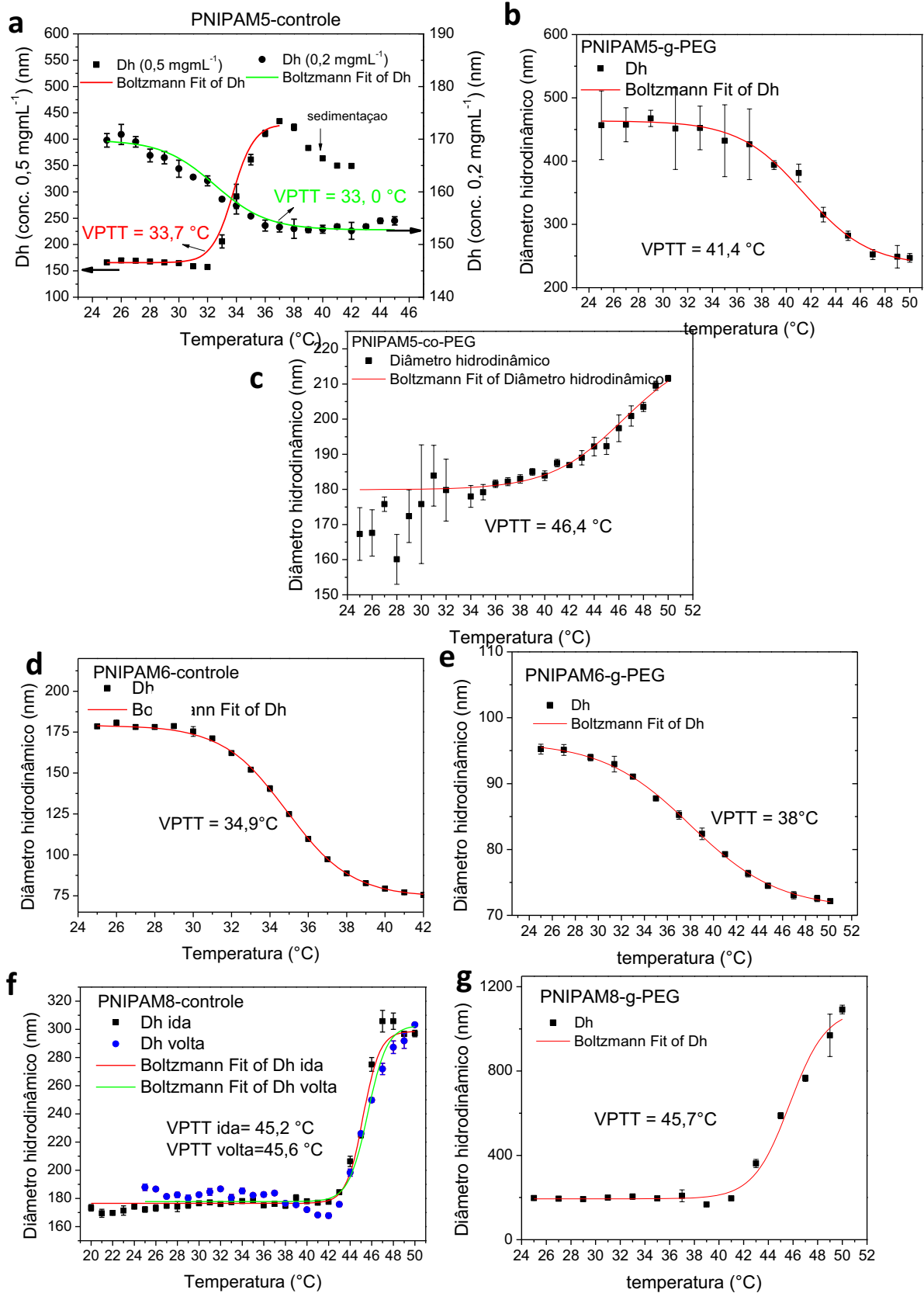
$$y = \frac{A1-A2}{1 + e^{-(x-x_0)/dx}} + A2 \quad \text{Eq.23}$$

Onde: A1= valor inicial e A2= valor final de diâmetro hidrodinâmico; x_0 = centro é correspondente à temperatura no ponto de inflexão da curva; dx é constante.

Os valores de VPTT foram considerados iguais ao ponto de inflexão do ajuste calculado. A tabela 16 resume os valores de VPTT obtidos, bem como valores de Dh acima e abaixo da transição e o tipo de transição observada.

Para a amostra PNIPAM5-controle foram obtidas curvas de Dh versus temperatura nas concentrações $0,2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, onde foi observado a diminuição dos valores de Dh devido à transição *coil-to-globule*, e $0,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, onde foi observado a agregação das partículas (figura 54a). Os valores de VPTT obtidos foram $33,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e $33,7 \text{ }^\circ\text{C}$ para as concentrações $0,2$ e $0,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, respectivamente, sendo esses valores próximos aos relatados na literatura para PNIPAM.^{87, 148} Esse resultado ilustra que não há alteração significativa no valor da VPTT medido em função da concentração e da estabilidade coloidal da amostra. Os valores de Dh da amostra a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ foram $169 \pm 1 \text{ nm}$ e $166,1 \pm 0,8 \text{ nm}$ para as concentrações $0,2$ e $0,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, respectivamente, evidenciando que esses valores são independentes da concentração da amostra em temperaturas abaixo da transição de volume. Após a transição *coil-to-globule* medida na concentração $0,2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, observa-se uma redução de 9,7% no valor de Dh o qual foi igual a $154,1 \pm 0,8 \text{ nm}$. Esse valor é apenas 24% maior que o observado por SEM (125 nm), o que indica a ausência de agregados e é coerente com o fato de que após o colapso as partículas ainda permanecem em solução e o polímero permanece intumescido com a água.

Figura 54. Curvas de diâmetro hidrodinâmico versus temperatura para amostras nanogéis controles antes e após a enxertia com PEG: a) PNIPAM5-controle; b) PNIPAM5-g-PEG; c) PNIPAM5-co-PEG; d) PNIPAM6; e) PNIPAM6-g-PEG; f) PNIPAM8; g) PNIPAM8-g-PEG.



Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 16. Valores de Dh médios obtidos das curvas apresentadas nas figuras 54 e 55, nas temperaturas de 25 °C e 45 °C, e da VPTT obtida a partir do ajuste das curvas Dh versus temperatura ao perfil de Boltzmann.

Amostra	VPTT (°C)	Dh (nm)		Transição	D _{SEM} (nm)
		25 °C	45 °C		
PNIPAM5-controle	33,5	166,1±0,8	349±2	agregação	124,6±1
PNIPAM5-g-PEG	41,4	456±54	282±7	<i>coil-to-globule</i>	>300
PNIPAM5-co-PEG	46,4	167±7	192±2	agregação	102±2
PNIPAM6-controle	34,9	179±0,3	75,5±0,4	<i>coil-to-globule</i>	53,8±0,6
PNIPAM6-g-PEG	38,0	95,2±0,7	73,1±0,5	<i>coil-to-globule</i>	53,3±0,4
PNIPAM8-controle	45,2	172±2	225±2	agregação	68,6±0,7
PNIPAM8-g-PEG	45,7	197±7	588±14	agregação	65,8±0,7
MGT@PNIPAM5	33,5	209±1	266±3	agregação	^a 172
MGT@PNIPAM5-g-PEG	38,8	223±4	5558±403	agregação	^a 69
MGT@PNIPAM5-co-PEG	35,3	286±2	335±1	agregação	^a 41
MGT@PNIPAM6	33,3	165±1	154±1	<i>coil-to-globule</i>	^a 42
MGT@PNIPAM6-g-PEG	42,7	154±2	148,1±0,7	<i>coil-to-globule</i>	^a 46
MGT@PNIPAM8	-	141±1	144±1	-	^a 93
MGT@PNIPAM8-g-PEG	48,7	140±2	138,8±0,8	<i>coil-to-globule</i>	^a 78

^a valores estimados pela medida de poucas partículas nas imagens de SEM.

Fonte: Elaborado pela autora

As amostras PNIPAM6-controle e PNIPAM8-controle (figura 54d e 54f) apresentaram VPTT iguais a 34,9 °C e 45,2 °C, respectivamente. Observa-se que o ácido acrílico não influencia na temperatura crítica de transição do polímero enquanto que o PEGDA a eleva em 10 graus. Comportamento semelhante foi observado por Clara-Rahola *et. al.*⁷⁸ para microgéis de PNIPAM-PEG.

A amostra PNIPAM6-controle não sofreu agregação em nenhuma fração volumétrica estudada, sendo obtidos os valores de Dh iguais a 179,0 e 75,5 nm medidos a 25 e 45 °C, respectivamente, sendo observada uma redução de 58% no Dh, cerca de seis vezes maior que o observado para a amostra PNIPAM5-controle. Esse resultado sugere maior intumescimento das partículas PNIPAM6-controle devido à presença de grupos poliacrilato. O valor de Dh após a transição de volume foi 40% maior que o obtido por SEM (53,8 nm). A amostra obtida após a enxertia, PNIPAM6-g-PEG, apresentou redução de apenas 23% nos valores de Dh com a temperatura variando de 95,2 nm a 25 °C para 73,1 nm a 45 °C.

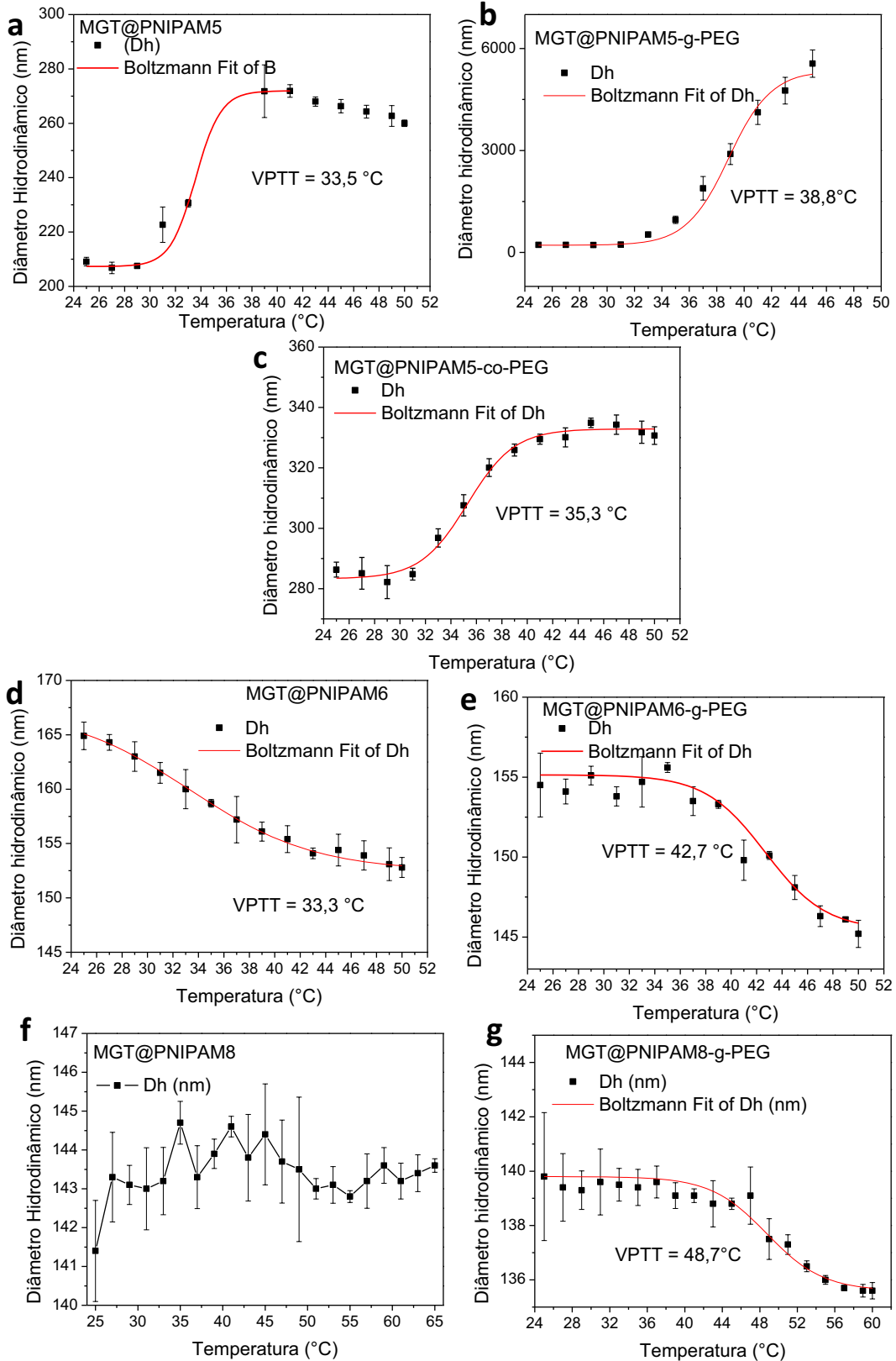
A amostra PNIPAM8 apresentou agregação com a temperatura em todas as concentrações estudadas sendo observado um aumento no Dh de 172 nm para 225 nm a 25 e 45 °C, respectivamente. Todas as amostras sintetizadas

apresentaram comportamento termorreversível, o qual é ilustrado para a amostra PNIPAM8-controle, sendo observada a sobreposição das curvas de aquecimento (ida) e resfriamento (volta).⁷⁷

A inclusão de seguimentos de PEG nas amostras seja na forma de reticulador, copolímero ou cadeias enxertadas provocou um aumento da VPTT dos nanogéis sintetizados. As amostras PNIPAM5-g-PEG e PNIPAM5-co-PEG apresentaram VPTT iguais a 41,4 e 46,0 °C, respectivamente, acima do observado para a amostra PNIPAM5-controle. O mesmo comportamento foi observado para a amostra PNIPAM6-g-PEG (VPTT = 38 °C). Contudo para a amostra PNIPAM8-g-PEG, o valor permaneceu inalterado (VPTT = 45,7 °C). Esses resultados indicam que a natureza das interações entre grupos isopropilacrilamida presentes nas cadeias de PNIPAM e os segmentos de óxido de etileno da cadeia de PEG são similares em todas as amostras. O PEG possui comportamento anfifílico e confere um efeito estabilizador através de interações de London com os fragmentos hidrofóbicos que se formam nas cadeias de PNIPAM colapsadas além de poder formar interação de hidrogênio com a água.⁷⁸ Essas interações tem um efeito retardador na transição de volume, elevando-a para temperaturas maiores. Com o aumento da temperatura as interações de hidrogênio são desfavorecidas e as interações de London entre as cadeias de PNIPAM e PEG se tornam dominantes, levando ao colapso das cadeias poliméricas.¹⁵⁶

As curvas de Dh versus temperatura para as amostras de nanogéis contendo nanopartículas magnéticas são mostradas na figura 55. As amostras MGT@PNIPAM5 e MGT@PNIPAM6 apresentam valores de VPTT iguais a 33,5 e 33,3 °C, respectivamente, indicando que as nanopartículas magnéticas não exercem influência sobre a temperatura de transição do polímero. A amostra MGT@PNIPAM8 não apresentou variação significativa nos valores de Dh no intervalo de temperatura estudado.

Figura 55. Curvas de diâmetro hidrodinâmico versus temperatura para amostras de nanogéis contendo nanopartículas magnéticas: a) MGT@PNIPAM5; b) MGT@PNIPAM5-g-PEG; c) MGT@PNIPAM5-co-PEG; d) MGT@PNIPAM6; e) MGT@PNIPAM6-g-PEG; f) MGT@PNIPAM8; g) MGT@PNIPAM8-g-PEG.



Fonte: Elaborado pela autora

Os valores de Dh da amostra MGT@PNIPAM6 sofrem uma redução de 7% com elevação da temperatura de 25 a 45 °C variando de 165 para 154 nm, respectivamente. Comparada com a amostra PNIPAM6-controle a redução no tamanho foi cerca de oito vezes menor. O menor intumescimento surge em função da baixa fração mássica de polímero na amostra MGT@PNIPAM6 (22%) e da maior rigidez da estrutura resultante da inclusão de nanopartículas magnéticas no interior dos nanogéis.¹⁶² A amostra MGT@PNIPAM5 apresentou Dh igual a 209 nm e aumentou para 266 nm após a temperatura de transição. A amostra MGT@PNIPAM8 apresentou Dh da ordem de 141 nm em todas as temperaturas.

A enxertia com PEGMA também resultou em aumento no valor da VPTT nas amostras contendo nanopartículas magnéticas. Os valores de VPTT (e Dh a 25 °C) observados para as amostras MGT@PNIPAM5-g-PEG, MGT@PNIPAM5-co-PEG, MGT@PNIPAM6-g-PEG e MGT@PNIPAM8-g-PEG foram 38,8 °C (223 nm), 35,5 °C (286 nm), 42,7 °C (154 nm) e 48,7 °C (140 nm), respectivamente. A redução do valor de Dh com a temperatura observada para as amostras MGT@PNIPAM6-g-PEG e MGT@PNIPAM8-g-PEG foi de 4 e 1,5%, respectivamente, em razão da rigidez proporcionada pelas nanopartículas de magnetita no interior dos nanogéis. A fração em massa de polímero nessas amostras foi de 21% para MGT@PNIPAM6-g-PEG e 73% para MGT@PNIPAM8-g-PEG. Uma redução menor dos valores de Dh na transição *coil-to-globule* também foi observada para a amostra controle enxertada com PEGMA, PNIPAM6-g-PEG. Estas observações sugerem que as partículas de nanogéis contendo PEG na composição sofrem menor intumescimento.¹⁵⁶

5. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi demonstrada a obtenção de nanopartículas de ferro metálico através da redução com boroidreto em diferentes meios reacionais. As nanopartículas obtidas apresentaram misturas das fases α -Fe e liga $Fe_{1-x}B_x$. As proporções entre as fases e a morfologia das partículas resultantes diretamente influenciadas pela natureza do solvente utilizado como meio reacional, sendo que os glicóis resultaram em maior teor de liga. As nanopartículas de ferro metálico obtidas em meio aquoso apresentaram morfologia do tipo romã, composta por diversos nanocristalitos de α -Fe imersos em uma matriz amorfa de Fe-B. As nanopartículas obtidas em meios glicóis apresentaram estrutura mista de placas intrincadas de Fe-B e partículas esféricas pequenas. O recobrimento das partículas metálicas com sílica proporcionou maior proteção destas contra oxidação com o ar e segurança na sua manipulação. A passivação das partículas metálicas com uma camada de magnetita em meio glicol foi realizada por aquecimento a refluxo das partículas. A formação da fase cristalina de magnetita foi causada pela degradação térmica do solvente e oxidação da fase mais instável de Fe-B. As partículas passivadas apresentaram elevada cristalinidade, permaneceram estáveis à oxidação ao ar e preservaram seu magnetismo.

Foram obtidas ainda partículas poliméricas, nanogéis, à base de PNIPAM contendo ácido acrílico ou PEG como co-monômeros. Foram obtidos nanogéis magnéticos pela adição de nanopartículas magnetita na etapa reacional. Os nanogéis e nanocompósitos sintetizados apresentaram comportamento termossensível. A adição de ácido acrílico e das nanopartículas magnéticas não provocaram modificações na temperatura de transição dos nanogéis sintetizados. Contudo as sínteses realizadas na presença de PEG ou com posterior enxertia do mesmo provocou aumento na VPTT dos nanogéis poliméricos para temperaturas superiores a 42 °C. Esse resultado demonstra as potencialidades dos nanogéis obtidos em aplicações como hipertermia e liberação de fármacos.

REFERÊNCIAS

- 1 MURRAY, C. B. et al. Monodisperse 3d transition-metal (Co,Ni,Fe) nanoparticles and their assembly into nanoparticle superlattices. **MRS Bulletin**, v. 26, n. 12, p. 985-991, 2001.
- 2 MORIARTY, P. Nanostructured materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 64, n. 3, p. 297-381, 2001.
- 3 GUBIN, S. P. et al. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. **Russian Chemical Reviews**, v. 74, n. 6, p. 489-520, 2005.
- 4 RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 7, p. 583-592, 2006.
- 5 GUBIN, S. P. Introduction. In:_____. (Ed.). **Magnetic nanoparticles**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. p. 1-23.
- 6 DONEGA, C. M. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 3, p. 1512-1546, 2011.
- 7 GUIMARÃES, A. P. **Principles of nanomagnetism**. New York: Springer, 2009. 230 p.
- 8 YAMADA, T. K. et al. Electric field control of Fe nano magnets: towards metallic nonvolatile data storage devices. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 8S3, p. 08LA03/1-08LA03/3, 2011.
- 9 BUTTER, K. et al. Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy. **Nature Materials**, v. 2, n. 2, p. 88-91, 2003.
- 10 HE, F.; ZHAO, D. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 9, p. 3314-3320, 2005.
- 11 LI, P. et al. The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 2, p. 151-162, 2003.
- 12 KHURSHID, H. et al. Core/shell structured iron/iron-oxide nanoparticles as excellent MRI contrast enhancement agents. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 331, p. 17-20, 2013.
- 13 MORNET, S. et al. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 14, p. 2161-2175, 2004.
- 14 RAMIMOGHADAM, D.; BAGHERI, S.; HAMID, S. B. A. Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 368, p. 207-229, 2014.

- 15 HUBER, D. L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. **Small**, v. 1, n. 5, p. 482-501, 2005.
- 16 LESLIE-PELECKY, D. L.; RIEKE, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1770-1783, 1996.
- 17 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, 2007.
- 18 LU, A. H. et al. Highly stable carbon-protected cobalt nanoparticles and graphite shells. **Chemical Communications**, n. 1, p. 98-100, 2005.
- 19 YANG, T. I. et al. Controlled synthesis of core-shell iron-silica nanoparticles and their magneto-dielectric properties in polymer composites. **Nanotechnology**, v. 22, n. 10, p. 105601/1-105601/8, 2011.
- 20 VARANDA, L. C. et al. Magnetic properties of acicular ultrafine iron particles. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 38, n. 5, p. 1907-1909, 2002.
- 21 KHURSHID, H. et al. Size and composition control of core-shell structured iron/iron-oxide nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 9, p. 09A333/1-09A333/3, 2010.
- 22 LEOSTEAN, C. et al. Comparative study of core-shell iron/iron oxide gold covered magnetic nanoparticles obtained in different conditions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 11, p. 6181-6192, 2011.
- 23 LU, L. et al. Fe@Ag core-shell nanoparticles with both sensitive plasmonic properties and tunable magnetism. **Materials Letters**, v. 64, n. 15, p. 1732-1734, 2010.
- 24 ZHU, M. et al. Study on the physicochemical properties of poly(methylmethacrylate) (PMMA) modified Pd/Fe nanocomposites: roles of PMMA and PMMA/ethanol. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 851-861, 2013.
- 25 ROCA, A. G. et al. Surface functionalization for tailoring the aggregation and magnetic behaviour of silica-coated iron oxide nanostructures. **Nanotechnology**, v. 23, n. 15, p. 155603/1-155603/10, 2012.
- 26 MA, M. et al. Fabrication of 1D Fe₃O₄/p(NIPAM-MBA) thermosensitive nanochains by magnetic-field-induced precipitation polymerization. **Colloid and Polymer Science**, v. 290, n. 12, p. 1207-1213, 2012.
- 27 LU, Y. et al. Thermosensitive core-shell particles as carriers for Ag nanoparticles: modulating the catalytic activity by a phase transition in networks. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 5, p. 813-816, 2006.

- 28 AGRAWAL, M.; GUPTA, S.; STAMM, M. Recent developments in fabrication and applications of colloid based composite particles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 615-627, 2011.
- 29 UCHIMURA, A. et al. Facile and versatile method for preparing core-shell microspheres with controlled surface structures based on silica particles-monolayer. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 3, p. 871-880, 2011.
- 30 GUPTA, S. et al. Poly(N-isopropyl acrylamide)-gold nanoassemblies on macroscopic surfaces: fabrication, characterization, and application. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 2, p. 504-509, 2009.
- 31 CHOU, C.-M.; LIEN, H.-L. Dendrimer-conjugated magnetic nanoparticles for removal of zinc(II) from aqueous solutions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 5, p. 2099-2107, 2011.
- 32 BEHRENS, S. et al. Assembly of nanoparticle ring structures based on protein templates. **Advanced Materials**, v. 18, n. 3, p. 284-289, 2006.
- 33 CHOU, F.-Y. et al. Functional acrylic acid as stabilizer for synthesis of smart hydrogel particles containing a magnetic Fe₃O₄ core. **Polymer**, v. 53, n. 14, p. 2839-2846, 2012.
- 34 WU, W. et al. Multi-functional core-shell hybrid nanogels for pH-dependent magnetic manipulation, fluorescent pH-sensing, and drug delivery. **Biomaterials**, v. 32, n. 36, p. 9876-9887, 2011.
- 35 ALSMADI, N. A. et al. Effects of surfactants on properties of polymer-coated magnetic nanoparticles for drug delivery application. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 12, p. 7177-7186, 2011.
- 36 WONG, J. E. et al. Dual-stimuli responsive PNIPAM microgel achieved via layer-by-layer assembly: magnetic and thermoresponsive. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 324, n. 1/2, p. 47-54, 2008.
- 37 HELLWEG, T. Responsive core-shell microgels: synthesis, characterization, and possible applications. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 51, n. 14, p. 1073-1083, 2013.
- 38 SCHILD, H. G. Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. **Progress in Polymer Science**, v. 17, n. 2, p. 163-249, 1992.
- 39 YANG, L. et al. Fabrication of biocompatible temperature- and pH-responsive magnetic nanoparticles and their reversible agglomeration in aqueous milieu. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 18, p. 8518-8525, 2010.
- 40 MISRA, R. D. K. Core-shell magnetic nanoparticle carrier for targeted drug delivery: challenges and design. **Materials Technology**, v. 25, n. 3/4, p. 118-126, 2010.

- 41 YAN, W. et al. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 118, n. 3/4, p. 96-104, 2010.
- 42 DUMITRACHE, F. et al. Nearly monodispersed carbon coated iron nanoparticles for the catalytic growth of nanotubes/nanofibres. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 2, p. 362-370, 2004.
- 43 CHEN, Y.-X. et al. Electrochemical preparation of iron cuboid nanoparticles and their catalytic properties for nitrite reduction. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 23, p. 6938-6943, 2008.
- 44 SUN, S. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 18, n. 4, p. 393-403, 2006.
- 45 PENG, S. et al. Synthesis and stabilization of monodisperse Fe nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 33, p. 10676-10677, 2006.
- 46 JOSEYPHUS, R. J. et al. Size controlled Fe nanoparticles through polyol process and their magnetic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, n. 2/3, p. 487-493, 2010.
- 47 O'CARROLL, D. et al. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. **Advances in Water Resources**, v. 51, p. 104-122, 2013.
- 48 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. 544 p.
- 49 CHOI, C. J.; DONG, X. L.; KIM, B. K. Characterization of Fe and Co nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 8/9, p. 2225-2229, 2001.
- 50 SIGNORINI, L. et al. Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles. **Physical Review B**, v. 68, n. 19, p. 195423/1-195423/8, 2003.
- 51 HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. **Chemical Communications**, n. 8, p. 927-934, 2003.
- 52 PARK, J. et al. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630-4660, 2007.
- 53 SHAVEL, A. et al. Synthesis and characterization of iron/iron oxide core/shell nanocubes. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 18, p. 3870-3876, 2007.
- 54 YOO, B. Y. et al. Electrochemically fabricated zero-valent iron, iron-nickel, and iron-palladium nanowires for environmental remediation applications. **Water Science & Technology**, v. 55, n. 1/2, p. 149-156, 2007.

55 PARK, H. et al. Electrodeposition of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, n. 1, p. 208-212, 2008.

56 FIEVET, F. et al. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. **Solid State Ionics**, v. 32/33, n. 1, p. 198-205, 1989.

57 JOSEYPHUS, R. J. et al. Role of polyol in the synthesis of Fe particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, n. 2, part 3, p. 2393-2395, 2007.

58 GLAVEE, G. N. et al. Chemistry of borohydride reduction of iron(II) and iron(III) ions in aqueous and nonaqueous media. Formation of nanoscale Fe, FeB, and Fe_2B powders. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 1, p. 28-35, 1995.

59 HE, F.; ZHAO, D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 17, p. 6216-6221, 2007.

60 CARPENTER, E. E. et al. Magnetic properties of iron and iron platinum alloys synthesized via microemulsion techniques. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 9, p. 5615-5617, 2000.

61 KOBAYASHI, Y. et al. Preparation and properties of silica-coated cobalt nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 30, p. 7420-7425, 2003.

62 ZHU, J. et al. Electromagnetic field shielding polyurethane nanocomposites reinforced with core-shell Fe-silica nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 31, p. 15304-15310, 2011.

63 CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893-3946, 2004.

64 OHMORI, M.; MATIJEVIĆ, E. Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles: 8. silica on iron. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 160, n. 2, p. 288-292, 1993.

65 WANG, G.; HARRISON, A. Preparation of iron particles coated with silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 217, n. 1, p. 203-207, 1999.

66 ZHU, J. et al. Silica stabilized iron particles toward anti-corrosion magnetic polyurethane nanocomposites. **RSC Advances**, v. 2, n. 3, p. 1136-1143, 2012.

67 FU, W. et al. Preparation and characteristics of core-shell structure cobalt/silica nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 100, n. 2/3, p. 246-250, 2006.

68 CHEONG, S. et al. Synthesis and stability of highly crystalline and stable iron/iron oxide core/shell nanoparticles for biomedical applications. **ChemPlusChem**, v. 77, n. 2, p. 135-140, 2012.

69 CHENG, X. et al. Fischer-Tropsch synthesis in polyethylene glycol with amorphous iron nanocatalysts prepared by chemical reduction in various solvents. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 329, n. 1/2, p. 103-109, 2010.

70 PANCHAL, V.; NEERGAT, M.; BHANDARKAR, U. Synthesis and characterization of carbon coated nanoparticles produced by a continuous low-pressure plasma process. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 9, p. 3825-3833, 2011.

71 DEL BIANCO, L. et al. Magnetothermal behavior of a nanoscale Fe/Fe oxide granular system. **Physical Review B**, v. 66, n. 17, p. 174418/1-174418/11, 2002.

72 HERRMANN, I. K. et al. Synthesis and covalent surface functionalization of nonoxidic iron core-shell nanomagnets. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 14, p. 3275-3281, 2009.

73 LI, Y. et al. Metallic iron nanoparticles: flame synthesis, characterization and magnetic properties. **Particuology**, v. 11, n. 4, p. 460-467, 2013.

74 XIAOMIN, N. et al. Studies on the one-step preparation of iron nanoparticles in solution. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, n. 3/4, p. 548-553, 2005.

75 CAILLOT, T.; POURROY, G.; STUERGA, D. Novel metallic iron/manganese-zinc ferrite nanocomposites prepared by microwave hydrothermal flash synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 8, p. 3493-3496, 2011.

76 HESKINS, M.; GUILLET, J. E. Solution properties of poly(N-isopropylacrylamide). **Journal of Macromolecular Science Part A: Chemistry**, v. 2, n. 8, p. 1441-1455, 1968.

77 HOFFMAN, A. S.; AFRASSIABI, A.; DONG, L. C. Thermally reversible hydrogels: II. Delivery and selective removal of substances from aqueous solutions. **Journal of Controlled Release**, v. 4, n. 3, p. 213-222, 1986.

78 CLARA-RAHOLA, J. et al. Structural properties of thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide)-poly(ethyleneglycol) microgels. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 21, p. 214903/1-214903/7, 2012.

79 PELTON, R. Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) is never hydrophobic. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, n. 2, p. 673-674, 2010.

80 BROMBERG, L. E.; RON, E. S. Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 31, n. 3, p. 197-221, 1998.

- 81 JEONG, B.; KIM, S. W.; BAE, Y. H. Thermosensitive sol-gel reversible hydrogels. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, p. 154-162, 2012. Supplement.
- 82 HE, C. et al. Novel temperature- and pH-responsive graft copolymers composed of poly(L-glutamic acid) and poly(N-isopropylacrylamide). **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, n. 12, p. 4140-4150, 2008.
- 83 ELIASSAF, J. Aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 22, n. 3, p. 873-874, 1978.
- 84 GALAEV, I. Y.; MATTIASSON, B. Thermoreactive water-soluble polymers, nonionic surfactants, and hydrogels as reagents in biotechnology. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 15, n. 5, p. 354-366, 1993.
- 85 JEAN, B.; LEE, L. T.; CABANE, B. Interactions of sodium dodecyl sulfate with acrylamide -N-isopropylacrylamide) statistical copolymer. **Colloid and Polymer Science**, v. 278, n. 8, p. 764-770, 2000.
- 86 HOFFMAN, A. S. 4. Poly (NIPAAm) revisited-it has been 28 years since it was first proposed for use as a biomaterial: original research article: applications of thermally reversible polymers hydrogels in therapeutics and diagnostics, 1987; thermally reversible hydrogels: II. Delivery and selective removal of substances from aqueous solutions, 1986; a novel approach for preparation of pH-sensitive hydrogels for enteric drug delivery, 1991. **Journal of Controlled Release**, v. 190, p. 36-40, 2014.
- 87 PELTON, R. Temperature-sensitive aqueous microgels. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 85, n. 1, p. 1-33, 2000.
- 88 SAUNDERS, B. R. et al. Microgels: from responsive polymer colloids to biomaterials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147-148, p. 251-262, 2009.
- 89 OH, J. K.; PARK, J. M. Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nanomaterials: design, preparation, and biomedical application. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 1, p. 168-189, 2011.
- 90 FRIMPONG, R. A.; HILT, J. Z. Poly(N-isopropylacrylamide)-based hydrogel coatings on magnetite nanoparticles via atom transfer radical polymerization. **Nanotechnology**, v. 19, 2008. doi:10.1088/0957-4484/19/17/175101.
- 91 TAN, L. et al. Iron nanoparticles encapsulated in poly(AAm-co-MAA) microgels for magnetorheological fluids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 360, n. 1/3, p. 137-141, 2010.
- 92 BON, S. A. F.; HADDLETON, D. M. Experimental procedures and techniques for radical polymerization. In: MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P. (Ed.). **Handbook of radical polymerization**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2002. p. 845-893.

- 93 ENGLISH, A. E.; EDELMAN, E. R.; TANAKA, T. Polymer hydrogel phase transitions. In: TANAKA, T. (Ed.). **Experimental methods in polymer science**. Boston: Academic Press, 2000. Chap. 6, p. 547-589.
- 94 CAI, W.; WAN, J. Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 2, p. 366-370, 2007.
- 95 MA, W. et al. Hydrophilic dual-responsive magnetite/PMAA core/shell microspheres with high magnetic susceptibility and pH sensitivity via distillation-precipitation polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, n. 12, p. 2725-2733, 2011.
- 96 HOLLAND, T. J. B.; REDFERN, S. A. T. Unit cell refinement from powder diffraction data; the use of regression diagnostics. **Mineralogical Magazine**, v. 61, n. 1, p. 65-77, 1997.
- 97 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd ed. Massachusetts: Addison-Wesley, 1978. 555 p.
- 98 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General structure analysis system (GSAS)**. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994.
- 99 TOBY, B. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.
- 100 ANTONIO, S. G. **Aplicação do método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio $Ni_{1-\delta}Co_{\delta}Fe_2O_4$ preparado por reação de combustão**. 2006. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- 101 HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 6, p. 467-474, 1987.
- 102 WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science**. New York: Springer, 2009. 760 p.
- 103 BERNE, B. J.; PECORA, R. **Dynamic light scattering with application to chemistry, biology and physics**. New York: John Wiley, 1976. 376 p.
- 104 SHEN, J. et al. Reactions of bivalent metal ions with borohydride in aqueous solution for the preparation of ultrafine amorphous alloy particles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 32, p. 8504-8511, 1993.
- 105 ZHANG, J. et al. Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 15, p. 2292-2298, 2006.

106 SCHLESINGER, H. I. et al. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 1, p. 215-219, 1953.

107 MADAN, R. L.; TULI, G. S. **Chand's success guide**: inorganic chemistry. 3rd ed. New Delhi: S. Chand, 2007. 712 p.

108 ZHUANG, D.-W.; DAI, H.-B.; WANG, P. Hydrogen generation from solvolysis of sodium borohydride in ethylene glycol-water mixtures over a wide range of temperature. **RSC Advances**, v. 3, n. 45, p. 23810-23815, 2013.

109 NUNES, E. S. et al. Characterization of tetraethylene glycol passivated iron nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 337-345, 2014.

110 VALLE-ORTA, M. et al. Instantaneous synthesis of stable zerovalent metal nanoparticles under standard reaction conditions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 46, p. 14427-14434, 2008.

111 CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 664 p.

112 VASIL'EVA, E. S. et al. Mössbauer spectroscopy analysis of the phase composition of iron-based nanoparticles. **Technical Physics Letters**, v. 33, n. 1, p. 40-43, 2007.

113 GOYA, G. F. et al. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 3520-3528, 2003.

114 SAIDA, J. et al. Mössbauer study of Fe-base amorphous ultrafine particles prepared by chemical reduction. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 76, n. 1/4, p. 223-224, 1993.

115 BARAULT, G.; GRENECHE, J. M. Reinvestigation of the hyperfine field distributions in Fe-B metallic amorphous alloys. **Solid State Communications**, v. 96, n. 3, p. 155-160, 1995.

116 LONG, G. J. et al. Mössbauer-effect and x-ray-absorption spectral study of sonochemically prepared amorphous iron. **Physical Review B**, v. 57, n. 17, p. 10716-10722, 1998.

117 DUXIN, N. et al. Pure α -Fe coated by an $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ alloy. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 10, p. 2096-2100, 1997.

118 SINGH, V. et al. Magnetic properties of (Fe, Fe-B)/ γ - Fe_2O_3 core shell nanostructure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, n. 11, p. 1373-1376, 2011.

119 KEMENY, T. et al. Structure and crystallization of Fe-B metallic glasses. **Physical Review B**, v. 20, n. 2, p. 476-488, 1979.

120 SHEN, J. et al. Chemically prepared Fe-B ultrafine amorphous alloy particles: influence of the reaction time on the properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 106, n. 2, p. 493-500, 1993.

121 LI, H. et al. Highly active Co-B amorphous alloy catalyst with uniform nanoparticles prepared in oil-in-water microemulsion. **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 1, p. 104-110, 2008.

122 SHEN, J. et al. Investigation of Ni-P-B ultrafine amorphous alloy particles produced by chemical reduction. **Journal of Applied Physics**, v. 71, n. 10, p. 5217-5221, 1992.

123 ZHONG, L. S. et al. Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. **Advanced Materials**, v. 18, n. 18, p. 2426-2431, 2006.

124 LI, J. F.; YAN, Y.; QIAN, Y. T. A solid-state reaction route to synthesize crystalline FeB nanoflowers and their magnetic properties. **Advanced Materials Research**, v. 306, p. 1280-1283, 2011.

125 TONG, D.-G. et al. Preparation and characterization of Co-B flowers with mesoporous structure. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 5, p. 1327-1336, 2008.

126 XU, Y. et al. Controllable fabrication of flower-like Co-B microstructures. **Materials Letters**, v. 125, p. 1-3, 2014.

127 NOZOE, T.; SEKIGUCHI, T.; INOUE, T. Effects of the addition of Fe(0) on the reduction of Fe(III) in submerged rice soil. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 47, n. 1, p. 123-130, 2001.

128 HAN, S.; KIM, C.; KWON, D. Thermal degradation of poly(ethyleneglycol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 47, n. 2, p. 203-208, 1995.

129 LORÍA-BASTARRACHEA, M. I. et al. A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 104, n. 2, p. 737-742, 2011.

130 XU, X. et al. Encapsulation of iron nanoparticles with PVP nanofibrous membranes to maintain their catalytic activity. **Journal of Membrane Science**, v. 348, n. 1/2, p. 231-237, 2010.

131 GUO, L. et al. PVP-coated iron nanocrystals: anhydrous synthesis, characterization, and electrocatalysis for two species. **Langmuir**, v. 22, n. 18, p. 7867-7872, 2006.

132 SMETANA, A. B. et al. Low-temperature metallic alloying of copper and silver nanoparticles with gold nanoparticles through digestive ripening. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 5, p. 2155-2158, 2006.

133 LIN, X. M.; SORENSEN, C. M.; KLABUNDE, K. J. Digestive ripening, nanophase segregation and superlattice formation in gold nanocrystal colloids. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 2, n. 2, p. 157-164, 2000.

134 TADIC, M. et al. Synthesis, morphology and microstructure of pomegranate-like hematite (α -Fe₂O₃) superstructure with high coercivity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 543, p. 118-124, 2012.

135 CARUNTU, D. et al. Reactivity of 3d transition metal cations in diethylene glycol solutions. Synthesis of transition metal ferrites with the structure of discrete nanoparticles complexed with long-chain carboxylate anions. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 23, p. 6137-6146, 2002.

136 EVANS, B. J.; HAFNER, S. S. ⁵⁷Fe hyperfine fields in magnetite (Fe₃O₄). **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 3, p. 1411-1413, 1969.

137 MARQUES, R. F. C. et al. Mössbauer spectroscopy study of iron oxide nanoparticles obtained by spray pyrolysis. **Hyperfine Interactions**, v. 189, n. 1/3, p. 159-166, 2009.

138 CANIVET, L. et al. Photoemission study of metallic iron nanoparticles surface aging in biological fluids. Influence on biomolecules adsorption. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 272-279, 2014.

139 POULIN, S. et al. Confirmation of X-ray photoelectron spectroscopy peak attributions of nanoparticulate iron oxides, using symmetric peak component line shapes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 24, p. 10711-10718, 2010.

140 WILSON, D.; LANGELL, M. A. XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe₃O₄ nanoparticles as a function of temperature. **Applied Surface Science**, v. 303, p. 6-13, 2014.

141 BENDREA, A.-D. et al. Hybrid materials consisting of an all-conjugated polythiophene backbone and grafted hydrophilic poly(ethylene glycol) chains. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 9, p. 2709-2723, 2013.

142 AZIOUNE, A. et al. Simple and rapid process for single cell micro-patterning. **Lab on a Chip**, v. 9, n. 11, p. 1640-1642, 2009.

143 CHOUKOUROV, A. et al. Vacuum thermal degradation of poly(ethylene oxide). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 10, p. 2984-2989, 2009.

144 MICHELMORE, A. et al. On the effect of monomer chemistry on growth mechanisms of nonfouling PEG-like plasma polymers. **Langmuir**, v. 29, n. 8, p. 2595-2601, 2013.

- 145 JOHNSTON, E. E.; BRYERS, J. D.; RATNER, B. D. Plasma deposition and surface characterization of oligoglyme, dioxane, and crown ether nonfouling films. **Langmuir**, v. 21, n. 3, p. 870-881, 2004.
- 146 PALUMBO, F. et al. RF plasma deposition of PEO-like films: diagnostics and process control. **Plasmas and Polymers**, v. 6, n. 3, p. 163-174, 2001.
- 147 COSTA, L. et al. Thermal and thermooxidative degradation of poly(ethylene oxide)-metal salt complexes. **Macromolecules**, v. 25, n. 20, p. 5512-5518, 1992.
- 148 GAO, J.; FRISKEN, B. J. Cross-linker-free N-isopropylacrylamide gel nanospheres. **Langmuir**, v. 19, n. 13, p. 5212-5216, 2003.
- 149 CHAUHAN, G. S.; CHAUHAN, S. Synthesis, characterization, and swelling studies of pH- and thermosensitive hydrogels for specialty applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 1, p. 47-55, 2008.
- 150 TOKUHIRO, T. et al. NMR study of poly(N-isopropylacrylamide) gels near phase transition. **Macromolecules**, v. 24, n. 10, p. 2936-2943, 1991.
- 151 DUST, J. M.; FANG, Z. H.; HARRIS, J. M. Proton NMR characterization of poly(ethylene glycols) and derivatives. **Macromolecules**, v. 23, n. 16, p. 3742-3746, 1990.
- 152 GAO, J.; FRISKEN, B. J. Influence of reaction conditions on the synthesis of self-cross-linked N-isopropylacrylamide microgels. **Langmuir**, v. 19, n. 13, p. 5217-5222, 2003.
- 153 LI, J. et al. Synthesis of PEG-PNIPAM-PLys hetero-arm star polymer and its variation of thermo-responsibility after the formation of polyelectrolyte complex micelles with PAA. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 47, n. 5, p. 1450-1462, 2009.
- 154 BELLAMY, L. J. **The infrared spectra of complex molecules**. 3rd ed. London: Chapman and Hall, 1975.
- 155 MEERSMAN, F. et al. Pressure effect on the hydration properties of poly(N-isopropylacrylamide) in aqueous solution studied by FTIR spectroscopy. **Macromolecules**, v. 38, n. 21, p. 8923-8928, 2005.
- 156 WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites. **Physical Review**, v. 99, n. 6, p. 1727-1735, 1955.
- 157 LI, G. et al. Hairy hybrid nanoparticles of magnetic core, fluorescent silica shell, and functional polymer brushes. **Macromolecules**, v. 42, n. 21, p. 8561-8565, 2009.

158 WANG, S.; ZHOU, Y.; SUN, W. Preparation and characterization of antifouling thermosensitive magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 4, p. 1196-1200, 2009.

159 MA, X. et al. Deswelling comparison of temperature-sensitive poly(N-isopropylacrylamide) microgels containing functional -OH groups with different hydrophilic long side chains. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 24, p. 3575-3583, 2005.

160 GARNER, B. W. et al. Refractive index change due to volume-phase transition in polyacrylamide gel nanospheres for optoelectronics and biophotonics. **Applied Physics Express**, v. 2, n. 5, p. 057001/1-057001/3, 2009.

161 WU, C.; CHU, B. Light scattering. In: TANAKA, T. (Ed.). **Experimental methods in polymer science**. Boston: Academic Press, 2000. Chap. 1, p. 1-56.

162 RUBIO-RETAMA, J. et al. Synthesis and characterization of thermosensitive PNIPAM microgels covered with superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. **Langmuir**, v. 23, n. 20, p. 10280-10285, 2007.