

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**“JULHO DE MESQUITA FILHO”**

Programa em Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de  
Materiais

Daniel Baldini Fumis

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS NANOPARTÍCULAS  
DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  FUNCIONALIZADAS

Bauru

2023

DANIEL BALDINI FUMIS

Estudo do comportamento térmico das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   
funcionalizadas.

Dissertação apresentada como requisito à  
Obtenção do título de Mestre à Universidade  
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” –  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Materiais, área de  
concentração em Química, sob a orientação  
do Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena.

Bauru

2023

F978e

Fumis, Daniel Baldini

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS  
NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  FUNCIONALIZADAS  
/ Daniel Baldini Fumis. -- , 2023

47 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista  
(Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru,  
Orientador: Aroldo Geraldo Magdalena

1. Magnetita. 2. Análises Térmicas. 3. Cinética  
Não-Isotérmica. 4. Maghemita. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da  
Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DANIEL BALDINI FUMIS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 28 dias do mês de fevereiro do ano de 2023, às 08:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de DANIEL BALDINI FUMIS, intitulada **Estudo do comportamento térmico das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  funcionalizadas**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru UNESP Bauru, Profa. Dra. ANGELA MITIE OTTA KINOSHITA (Participação Virtual) do(a) Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação / Universidade do Oeste Paulista, Profa. Dra. BEATRIZ ANTONIASSI TAVARES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Universidade do Sagrado Coração (USC/Bauru). Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: Aprovado \_\_\_\_\_. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA

## Dedicatória

Equilibrando-se entre pilares de baixa sustentação, pessoal, emocional e crescimento, dedico este trabalho a Deus onde me deu forças – continuamente – para seguir um caminho de muita dificuldade. Nada me deixou desistir, por isso tenho que agradecer os intercessores que não me deixaram afundar, mesmo na pior das situações, meus pais que sempre me apoiaram e imensamente ao Dr. Aroldo Geraldo Magdalena, que dentro de todas as dificuldades que eu tive, me fez crescer na pesquisa, dentro de minhas limitações. Por fim, sou grato a todos que fizeram tudo até aqui dar certo, pois sozinho, nesse caminho sombrio dentro de um cenário pandêmico, sozinho pouco teria conquistado. No fim, entendo que o esforço é individual, mas com pessoas que estão no mundo para fazê-lo de fato, melhor. Meu muito obrigado!

## Agradecimentos

Minhas gratificações são tão vastas quanto a dificuldade enfrentada dentro desse período. Todos ao meu redor me apoiaram de todos os lados, mesmo passando por momentos difíceis ocasionados pela pandemia COVID-19.

Agradeço primeiramente a Deus, que sempre me amparou e me guiou em meus passos, a meus pais, que sendo a tempestade que for, sempre estiveram dispostos a enfrentar qualquer batalha comigo. Um agradecimento mais que especial ao meu orientador Aroldo, que soube entender minhas questões e me apoiou em tudo dentro das minhas dificuldades em distintas situações, sem dúvidas foi um diferencial indescritível, juntamente com a aluna Maria Laura. À toda comunidade universitária que proporcionou gestão e recursos para que tudo fosse desenvolvido com excelência.

Agradeço também muito fortemente a instituição CAPES que financiou o projeto com bolsa integral, junto com o programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de materiais. Meus mais honrosos agradecimentos.

### Epígrafe

“Isso é para os loucos. Os desajustados.  
Os rebeldes. Os criadores de casos.  
Os que são peças redondas nos buracos quadrados.  
Os que vêm as coisas de forma diferente.  
Eles não gostam de regras.  
Porque eles mudam as coisas.  
Eles empurram a raça humana para frente.  
Porque as pessoas que são loucas o suficiente para pensar que podem mudar o mundo.  
São as que, de fato, mudam.”

*- Steve Paul Jobs – CEO e criador Apple inc – In memorian*

## RESUMO

A mistura entre os íons de ferro  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em uma proporção molar 2:1 leva a formação de óxido de ferro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  comumente conhecido como magnetita, a partir da síntese por co-precipitação. As nanopartículas desses óxidos possuem uma superfície muito reativa, podendo sofrer oxidação para estruturas  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghmita) e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita). Com base nisso, é muito importante evitar o processo de oxidação dessas nanopartículas e uma das estratégias para isso é a funcionalização da superfície com moléculas orgânicas ou inorgânicas. Deste modo, no presente trabalho, foi estudado o comportamento térmico das nanopartículas sintetizadas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@EDTA}$ , obtidas a partir do método de co-precipitação seguida da funcionalização com EDTA, numa única etapa sintética. As nanopartículas foram caracterizadas com a termogravimetria (TG/DTG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e espectroscopia dispersiva de energia de raios X (EDS). Os resultados da análise térmica mostraram um intermediário de reação,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , na reação de decomposição das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EDTA}$ , conforme confirmado pelas curvas TG-DTA, DSC e DRX. A formação de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ocorreu nas para as duas nanopartículas, porém na nanopartícula funcionalizada o evento térmico foi deslocado para maiores temperaturas, indicando que a funcionalização está estabilizando termicamente está nanopartícula. Os resultados da variação da energia de ativação para a reação de formação de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foram maiores para a nanopartícula funcionalizadas o que concorda com os resultados da análise térmica. Além disso, a funcionalização da superfície das nanopartículas alterou o mecanismo de formação de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de processo auto-catalítica para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para os processos auto-catálitico ( $\alpha$  até 48,2%) e difusional (acima de  $\alpha$  48,2%) para a nanopartícula de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EDTA}$ .

**Palavras-chaves:** Magnetita; Maghmita; Hematita; Cinética não-isotérmica; Análise térmica.

FUMIS, D. B. Estudo do comportamento térmico das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  funcionalizadas. 2022. xxf. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru. 2022.

## ABSTRACT

The mixture between  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  iron ions in a 2:1 molar ratio leads to the formation of iron oxide  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  commonly known as magnetite, from synthesis by co-precipitation. The nanoparticles of these oxides have a very reactive surface and may be oxidized to  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemite) and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematite) structures. Based on this, it is very important to avoid the oxidation process of these nanoparticles and one of the strategies for this is surface functionalization with organic or inorganic molecules. In the present work, the thermal behavior of synthesized nanoparticles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@EDTA}$ , obtained from the co-precipitation method followed by functionalization with EDTA, in a single synthetic step, was studied. The nanoparticles were characterized with thermogravimetry (TG/DTG), differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM) and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). The thermal analysis results showed a reaction intermediate,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , in the decomposition reaction of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EDTA}$  nanoparticles, as confirmed by the TG-DTA, DSC and DRX curves. The formation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  occurred in both nanoparticles, but in the functionalized nanoparticle the thermal event was shifted to higher temperatures, indicating that the functionalization is thermally stabilizing this nanoparticle. The results of the activation energy variation for the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  formation reaction were higher for the functionalized nanoparticle, which agrees with the results of the thermal analysis. Furthermore, the surface functionalization of the nanoparticles altered the mechanism of formation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  from the auto-catalytic process to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  for the auto-catalytic ( $\alpha$  up to 48.2%) and diffusional (above  $\alpha$  48.2%) processes. for the  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EDTA}$  nanoparticle.

**KEYWORDS:** Magnetite; Maghemite; Non isothermal kinetics; Thermal analysis

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1-</b> Ilustração da síntese das nanopartículas.....                                                                                                               | 20 |
| <b>Figura 2</b> – Curvas TG/DTA em diferentes razões de aquecimento.....                                                                                                     | 22 |
| <b>Figura 3</b> – Curva DSC sob atmosfera de ar para as nano-partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....                                                                     | 24 |
| <b>Figura 4</b> - Curvas DSC com resfriamento e reaquecimento obtidas sob atmosfera de ar para as nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....                               | 25 |
| <b>Figura 5</b> – Difratomogramas de raios x (DRX) obtidos em diferentes temperaturas.....                                                                                   | 27 |
| <b>Figura 6</b> – Micrografia obtida pelo sistema DSC-MICROSCOPIA para as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....                                                    | 28 |
| <b>Figura 7</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).....                                                                           | 29 |
| <b>Figura 8</b> – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) obtida para as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{EDTA}$ ..... | 31 |
| <b>Figura 9</b> – Ocorrência da reação de formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ das curvas DTA da figura 2.....                                                         | 32 |
| <b>Figura 10</b> – Gráfico da variação da energia de ativação em função do andamento da reação obtidos pela análise não isotérmica.....                                      | 34 |
| <b>Figura 11</b> – Comparação entre os modelos teóricos e experimentais obtidos para as curvas DTA.....                                                                      | 35 |

## Lista de Tabelas

|                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1</b> - Comparação resumida dos métodos sintéticos.....                                                                    | 15 |
| <b>Tabela 2</b> – Lista de reagentes usados bem como marca comercial<br>e grau analítico.....                                        | 19 |
| <b>Tabela 3</b> – Valores de energias de ativação $E_a$ do fator pré-exponencial<br>$A_a$ do coeficiente de determinação $R^2$ ..... | 35 |

## Sumário

|                                                                                                                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b>                                                                                                                                         | <b>11</b> |
| 1.1. Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$                                                                                                               | 11        |
| 1.2. Comportamento térmico e cinética não isotérmica                                                                                                         | 16        |
| <b>2. DESENVOLVIMENTO</b>                                                                                                                                    | <b>18</b> |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS                                                                                                                                   | 18        |
| 2.3. MATERIAL E MÉTODOS                                                                                                                                      | 19        |
| 2.3.1. Síntese das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EDTA                                                                 | 19        |
| A respectiva síntese foi realizada pelo método de co-precipitação, elegido pelas suas características e funcionalidades simples e monetariamente acessíveis. |           |
| 2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO                                                                                                                                  | 22        |
| 2.4.1. Termogravimetria – Análise térmica diferencial (TG-DTA) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)                                                 | 22        |
| 2.4.2. Difratometria de raios-X (DRX)                                                                                                                        | 26        |
| 2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (TEM)                                                                                      | 29        |
| 2.3.4. Estudo Cinético da formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$                                                                                         | 31        |
| <b>3. CONCLUSÕES</b>                                                                                                                                         | <b>37</b> |
| <b>REFERÊNCIAS</b>                                                                                                                                           | <b>38</b> |
| <b>ANEXOS</b>                                                                                                                                                | <b>45</b> |

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

Sistemas de nanopartículas multifuncionais, como a nanopartícula de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , vem ganhando destaque em diversas aplicações como veículo na liberação controlada de fármacos que é uma técnica qual consiste em administrar medicamentos de forma programada no organismo, o que pode melhorar sua eficácia e minimizar efeitos colaterais indesejados<sup>1</sup>. As nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  têm se mostrado promissoras na liberação controlada de fármacos, graças às suas propriedades magnéticas e à sua capacidade de interagir com diversas moléculas orgânicas. Estudos recentes têm explorado a aplicação dessas nanopartículas em diferentes abordagens terapêuticas, como a entrega de medicamentos anticancerígenos, tratamento de tumores e engenharia de terapias multifuncionais<sup>1-5</sup>.

Algumas das principais vantagens das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na liberação controlada de fármacos são sua capacidade de proteger o medicamento da degradação, de aumentar sua biodisponibilidade e de permitir sua administração em doses mais precisas. Além disso, a utilização dessas nanopartículas em terapias multimodais tem permitido a combinação de diferentes abordagens terapêuticas, como a quimioterapia e a fototerapia, para um tratamento mais efetivo e menos invasivo<sup>1-9</sup>.

É importante evidenciar o uso dessas nanopartículas na catálise e adsorção de poluentes ambientais, que são áreas de grande importância no contexto da sustentabilidade ambiental. Com o aumento da poluição do ar, solo e água, é fundamental buscar soluções eficazes para remover os poluentes e minimizar os impactos negativos na saúde humana e no meio ambiente<sup>10-13</sup>.

Com isso, as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  têm sido amplamente estudadas como uma ferramenta promissora para a remoção de poluentes. Essas nanopartículas magnéticas podem ser sintetizadas de forma verde, sem o uso de produtos químicos tóxicos, o que as torna uma alternativa mais sustentável<sup>10-13</sup>.

Em resumo, as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  surgem como uma alternativa promissora para a catálise e absorção de poluentes ambientais, com aplicações diversas e grande potencial para contribuir com a sustentabilidade ambiental<sup>10-18</sup>.

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um mineral ferrimagnético que contém ferro em dois estados de oxidação,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Apresenta estrutura semelhante à montmorilonita, de espinélio invertida. As esmectitas são classificadas de acordo com os cátions presentes na camada octaédrica e onde a carga está localizada (na camada octaédrica ou tetraédrica). As esmectitas dioctaédricas mais importantes são montmorilonita, beidelita, hectorita e saponita. A montmorilonita é o mineral mais conhecido desse grupo.

Nos interstícios tetraédricos, os íons  $\text{O}^{2-}$  são coordenados por  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , já nos interstícios octaédricos, apenas pelo íon  $\text{Fe}^{3+}$ . Porém apenas o íon  $\text{Fe}^{2+}$  será responsável comportamento magnético do material<sup>19,20</sup>.

As nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  possuem propriedades superparamagnéticas, que é a propriedade magnética apenas quando induzida a um campo, sendo responsáveis pela função de hipertermia, bem como alta estabilidade química, baixa toxicidade, e boa

biocompatibilidade e biodegradabilidades. Para uma nanopartícula possa ter um comportamento superparamagnético deve apresentar um tamanho crítico no intervalo de 10 a 20 nm e que cada nanopartícula apresente um único domínio magnético.

Com isso, este intervalo de tamanho das nanopartículas pode ocasionar uma instabilidade química e coloidal, dessa forma, para reduzir a alta energia de superfície elas tendem a aglomerar. O controle da atmosfera é importante fator químico para evitar o processo de oxidação destas partículas, o que pode gerar na perda da propriedade magnética<sup>21</sup>.

Adicionalmente, sua temperatura deve estar abaixo da temperatura de bloqueio (temperatura abaixo da qual as flutuações térmicas são estabilizadas)<sup>22-24</sup>. A funcionalização da superfície das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pode alterar o comportamento magnético. Albalawi e colaboradores<sup>25</sup> estudaram a síntese de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @piroctona olamina como tratamento da leishmaniose cutânea e os autores verificaram que os valores da saturação magnéticas para as  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @piroctona olamina e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @piroctona olamina ficaram abaixo daquele previsto para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (*bulk*) em torno de 90 emu g<sup>-1</sup>. E o valor da saturação magnética das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi o dobro da encontrada para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @piroctona olamina. Os autores justificaram que a redução da saturação magnética está associada com o aumento do tamanho das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bem como presença da piroctona olamina. Diversos trabalhos relataram situações semelhantes<sup>26-28</sup>.

Uma das formas para minimizar este problema é funcionalizar e/ou recobrir a superfície destas partículas a fim de proteger a nanopartícula. Para isso, é comum o uso de moléculas inorgânicas e orgânicas. A escolha deste material irá direcionar também a sua aplicação<sup>21</sup>.

Moléculas orgânicas como surfactantes e polímeros podem ser ancorados quimicamente ou adsorvido nas nanopartículas. Dessa forma eles são frequentemente empregados para passivar a superfície das nanopartículas durante ou após a síntese com objetivo de evitar a aglomeração. Em geral, a repulsão eletrostática ou estérica podem ser usadas para dispersar as nanopartículas mantendo-as em um estado coloidal estável. Os polímeros contem grupos funcionais, como carboxilatos, aninas, fosfatos, sulfatos, dentre outros que podem se ligar à superfície das nanopartículas. Nanopartículas com sua superfície modificada com certos polímeros biocompatíveis tem sido diversamente estudado como carregadores de fármacos e agentes de imagens para a ressonância magnética<sup>3</sup>.

Nanopartículas são partículas extremamente pequenas e têm sido amplamente estudadas para carregar fármacos e melhorar as imagens de ressonância magnética. No entanto, as reações adversas do sistema imunológico têm limitado sua aplicação clínica. Para superar esse problema, os pesquisadores têm estudado a modificação da superfície das nanopartículas com polímeros biocompatíveis, como o PEG, para reduzir a resposta imunológica e aumentar a circulação no sangue. Além disso, as nanopartículas modificadas com PEG podem ser direcionadas para as células cancerosas e liberar fármacos de forma controlada no local desejado.

Na ressonância magnética, as nanopartículas podem ser usadas como agentes de contraste para melhorar a qualidade da imagem. A modificação da superfície das nanopartículas com PEG pode aumentar a eficiência da captação pelas células-alvo, melhorando a qualidade da imagem. Em resumo, a modificação da superfície das nanopartículas com polímeros biocompatíveis tem permitido avanços significativos no uso de nanopartículas para o tratamento de doenças, como o câncer, e para melhorar a qualidade das imagens de ressonância magnética<sup>29-33</sup>.

Para a síntese de nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é relatado as metodologias da co-precipitação, decomposição térmica, hidrotermal, sol gel e microemulsão<sup>3,21,34-42</sup>. Existem muitos métodos para a síntese das nanopartículas magnéticas, porém o método mais simples e conveniente é a co-precipitação, como mostra a tabela 1. Com esse método, uma vez estabelecidos algumas condições como temperatura e pH, a qualidade das nanopartículas pode ser reproduzida<sup>3</sup>.

**Tabela 1.** Comparação resumida dos métodos sintéticos<sup>3</sup>.

| <b>Método de síntese</b>                  | <b>Co-precipitação</b>                              | <b>Decomposição termal</b>              | <b>Microemulsão</b>                     | <b>Síntese hidrotermal</b>              |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Síntese</b>                            | Muito simples, condições ambientes                  | Complicado, atmosfera inerte            | Complicado, condições ambientes         | Simple, alta pressão                    |
| <b>Temperatura de reação (°C)</b>         | 20-90                                               | 100-320                                 | 20-50                                   | 220                                     |
| <b>Tempo de reação</b>                    | Minutos                                             | Horas / dias                            | Horas                                   | Horas / dias                            |
| <b>Solvente</b>                           | Água                                                | Composto orgânico                       | Composto orgânico                       | Água-etanol                             |
| <b>Agentes de cobertura da superfície</b> | Necessário, adicionado durante ou depois da síntese | Necessário, adicionado durante a reação | Necessário, adicionado durante a reação | Necessário, adicionado durante a reação |
| <b>Distribuição de tamanho</b>            | Relativamente limitado                              | Muito limitado                          | Relativamente limitado                  | Muito limitado                          |
| <b>Controle de forma</b>                  | Não boa                                             | Muito boa                               | Boa                                     | Muito boa                               |
| <b>Produção</b>                           | Alto / escalar                                      | Alto / escalar                          | Baixo                                   | Médio                                   |

**Fonte:** Adaptado de Liu, 2007.

## 1.2.Comportamento térmico e cinética não isotérmica

O comportamento térmico das nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas é de fundamental importância para determinação da estabilidade térmica destes materiais. A mudança de temperatura pode estimular diversos processos químicos e físicos nas nanopartículas. O aquecimento da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pode propiciar a oxidação e consequentemente transformação da magnetita para as formas maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>43-44</sup>. Silva et al.<sup>45</sup> estudaram o comportamento térmico de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  funcionalizadas com quitosana e EDTA. Neste estudo, o processo de oxidação das nanopartículas foi mais lento para nanopartículas recobertas com quitosana. Adicionalmente, foi observado que nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na nanoestrutura  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{quitosana}$  deslocou a temperatura de decomposição da quitosana para menores temperaturas, indicando que o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pode catalisar a reação de decomposição da quitosana. Dessa forma, as curvas de análise térmica podem trazer informações relevantes quanto a influência da funcionalização na oxidação das nanopartículas.

Com isso, a adição de EDTA pode ter um efeito significativo na estabilidade térmica das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pois atua como agente de ligação na superfície das partículas, reduzindo a formação de subprodutos indesejados durante o aquecimento. O aquecimento das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pode resultar na formação de subprodutos, como  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeO}(\text{OH})$ , que podem alterar as propriedades magnéticas e químicas das partículas. Estudos de cinética não isotérmica foram realizados para entender o comportamento de decomposição térmica das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  funcionalizadas com EDTA. Os resultados indicam que a adição de EDTA aumenta a estabilidade térmica das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , aumentando a formação de subprodutos indesejados durante o aquecimento. Além disso, os estudos de cinética não isotérmica

podem fornecer informações valiosas sobre o comportamento de decomposição térmica dos materiais e a formação de subprodutos<sup>46-49</sup>.

Os métodos cinéticos são quais serão convenientemente medidos neste trabalho a partir de medidas de termogravimetria (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). O estudo não isotérmico está relacionado com a razão da reação e é escrito pela reação (1)<sup>50-52</sup>.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

o quociente  $da/dt$  está associado com a velocidade da reação,  $\alpha$  está associado com a extensão da reação,  $k(T)$  é a constante de velocidade,  $f(\alpha)$  está associado com o modelo reacional e a temperatura e tempo são  $T$  e  $t$ , respectivamente. Na extensão da conversão, a velocidade de reação é apenas uma função da temperatura, entretanto, é possível determinar a energia de ativação para cada extensão de reação sem assumir nenhum modelo (*model free*). Estas informações são importantes para determinar se o processo em questão é um cineticamente complexo. Usando a expressão proposta por Friedman, equação (2) é possível obter estas informações<sup>50-52</sup>.

$$\ln \left[ \beta_i \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln [f(\alpha)A_{\alpha}] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (2)$$

onde  $\beta_i$  está associado com a razão de aquecimento. A energia de ativação e o fator pré-exponencial são representados pelos parâmetros  $A_{\alpha}$  e  $E_{\alpha}$ , respectivamente, enquanto  $R$  está associado com a constante dos gases.

Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento térmico das nanopartículas de  $Fe_3O_4$ -EDTA e a influência da funcionalização das reações supracitadas. O objetivo principal da avaliação do comportamento térmico das nanopartículas de  $Fe_3O_4$ -EDTA é entender como essas partículas reagem em diferentes condições de temperatura e atmosfera, com o intuito de otimizar sua produção e

armazenamento para uso em diversas áreas, como a biomedicina e indústria química. Além disso, a análise do comportamento térmico dessas nanopartículas é crucial para determinar a melhor forma de utilizá-las em aplicações que envolvem altas temperaturas, como a terapia por hipertermia, que utiliza o calor para destruir células cancerosas<sup>53</sup>.

Foi realizado um estudo inovador utilizando técnicas de análises térmicas em magnetita que sofreu modificações em sua estrutura. O objetivo foi compreender como essas mudanças estruturais afetam o comportamento térmico do material. O resultado mostrou que a alteração na estrutura da magnetita impacta significativamente em suas propriedades térmicas, como a temperatura de transição de fase e a entalpia associada a essa transição. Os achados têm grande importância na otimização de processos industriais que utilizam a magnetita, como na produção de catalisadores e materiais magnéticos.

## **2. DESENVOLVIMENTO**

### **2.1. OBJETIVOS GERAIS**

O objetivo central do estudo foi examinar as propriedades térmicas de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que foram funcionalizadas com EDTA. Foi-se incluindo a investigação da cinética não isotérmica envolvida na formação de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e o impacto da funcionalização do EDTA nas características térmicas e cinéticas das nanopartículas. Métodos de análise térmica, tais como a termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial, foram utilizados para examinar as propriedades térmicas das nanopartículas e suas modificações. As informações resultantes do estudo podem ter implicações significativas no desenvolvimento de materiais magnéticos e outras aplicações industriais de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

## 2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a cinética não isotérmica da formação de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;
- Estudar a influência da funcionalização de EDTA no comportamento térmico e cinético;
- Avaliar mudanças de estruturas e formações de fases.

## 2.3. MATERIAL E MÉTODOS

Para este trabalho foram usados os seguintes reagentes descritos na tabela 2.

**Tabela 2.** Lista de reagentes usados bem como marca comercial e grau analítico em temperatura ambiente.

| Substância                             | Fórmula                                          | Grau analítico | Marca |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------|-------|
| Cloreto de ferro II tetrahidratado     | $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$        | 98%            | Sigma |
| Cloreto de ferro III hexahidratado     | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$        | 98%            | Sigma |
| Hidróxido de amônio                    | $\text{NH}_4\text{OH}$                           | ~28%           | Synth |
| Acetona                                | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$                   | PA             | Synth |
| Etanol                                 | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$                   | PA             | Synth |
| Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) | $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ | PA             | Synth |

**Fonte:** Elaborado pelo autor

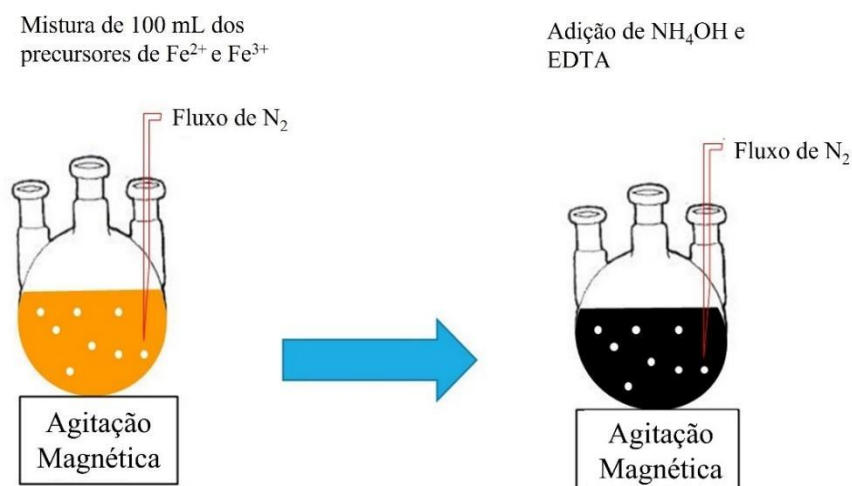
### 2.3.1. Síntese das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EDTA

A respectiva síntese foi realizada pelo método de co-precipitação, elegido pelas suas características e funcionalidades simples e monetariamente acessíveis.

A síntese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi realizada pelo método de co-precipitação<sup>43,45,54</sup>. Inicialmente, em 100 mL de água destilada, foram dissolvidos 0,03 mol de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 0,015 mol de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e em temperatura ambiente. A mistura foi deixada com borbulhamento de nitrogênio ultra-puro durante 10 minutos e, em seguida, foi adicionado 10 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ao sistema reacional verificou-se a alteração o surgimento de precipitados pretos, característicos das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O uso do sistema de injeção direta de volume constante de  $\text{N}_2$  ultra-puro deve-se ao fato de evitar reações de oxidação dos íons presentes quando em atmosfera de oxigênio, mantendo assim a síntese ideal e controlada. A solução permaneceu em constante agitação e borbulhamento com  $\text{N}_2$  ultra-puro durante 1 hora para que haja uma formação ideal das nanopartículas e sem possibilidade de oxidação do íon precursor principal com a presença do  $\text{N}_2$  ultra-puro. Posteriormente, a solução foi lavada diversas vezes com água destilada, etanol e acetona até alcançar o pH neutro. O precipitado preto foi separado com auxílio de um ímã e seco em uma estufa com circulação forçada de ar à 60°C.

A síntese de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EDTA foi realizada de forma similar a síntese das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com a adição de 50 mL de solução de EDTA 0,002 mol  $\text{L}^{-1}$  imediatamente após a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ <sup>43,45,54</sup>. A figura 1 ilustra as sequências de etapas durante as sínteses.

**Figura 1.** Ilustração de Síntese das nanopartículas.



**Fonte:** elaborado pelo autor (2023)

O uso de EDTA na síntese de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  foi capaz de melhorar a estabilidade térmica e diminuir a aglomeração dessas partículas. A adição de EDTA também pode afetar as propriedades magnéticas das nanopartículas, tornando-as mais adequadas para aplicações biomédicas.

Neste projeto foram usados as seguintes técnicas de caracterização: Termogravimetria (TG/DTG), Análise térmica diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difractometria de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de Transmissão (MET) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDS).

Em relação à análise de TG, a amostra foi colocada em um cadinho e aquecida em um forno sob uma taxa de aquecimento constante. Durante o processo de aquecimento, o peso da amostra foi registrado como uma função da temperatura. Isso

permite a análise da perda de massa em diferentes temperaturas, o que pode ser usado para determinar a estabilidade térmica da amostra e a presença de impurezas.

A DSC foi usada para medir a quantidade de calor que é absorvida ou liberada pela amostra durante o aquecimento. Isso permite a identificação de mudanças de fase, transições térmicas e processos de degradação térmica.

A análise de DRX foi usada para determinar a estrutura cristalina da amostra e identificar possíveis mudanças estruturais durante o processo de aquecimento.

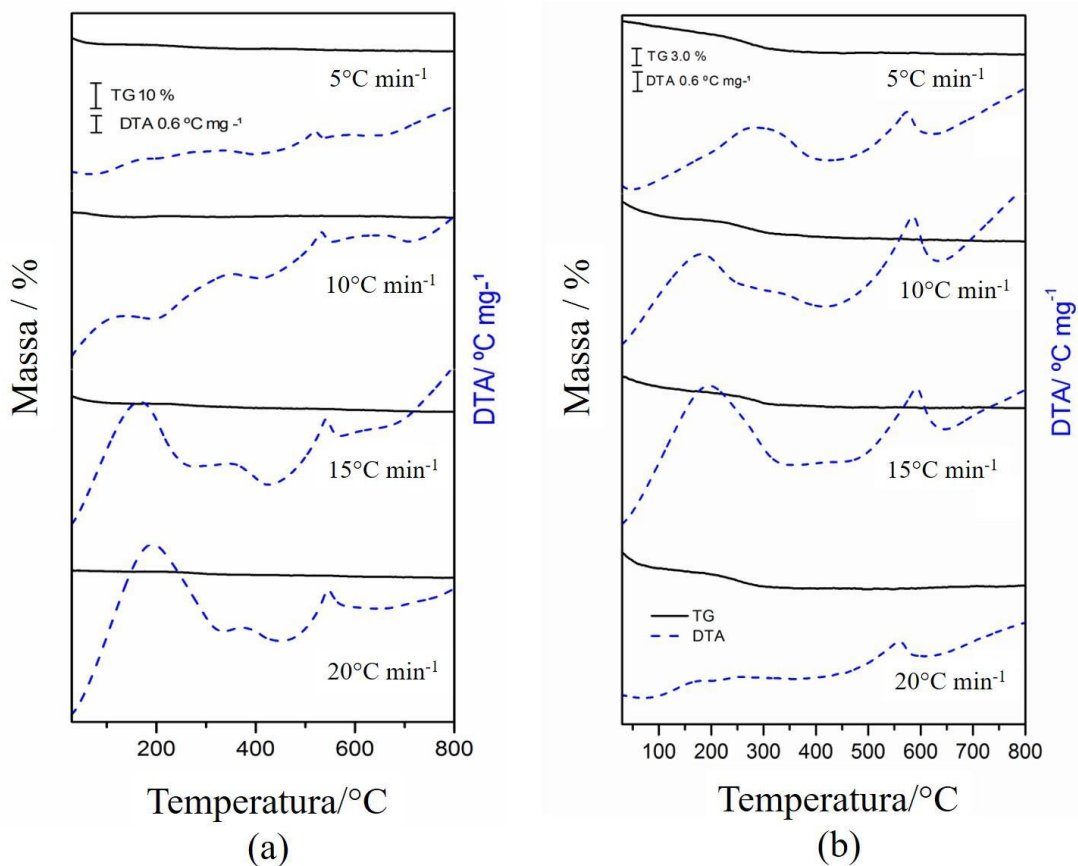
As análises de MEV e MET foram realizadas para analisar a morfologia das nanopartículas. Todas essas técnicas combinadas permitiram uma análise completa do comportamento térmico e morfológico da magnetita recoberta com EDTA.

## **2.4.RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **2.4.1. Termogravimetria – Análise térmica diferencial (TG-DTA) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)**

A figura 2 mostra as curvas TG/DTA em diferentes razões de aquecimento (5, 10, 15 e 20°C min<sup>-1</sup>) para as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-EDTA. Observou-se na curva TG, obtido na razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 2-a) um degrau referente a perda de massa entre 30,00 °C a 120,4 °C, que se refere à evaporação de água proveniente da amostra. Após esse evento térmico, foi observado um pequeno aumento de massa ( $\Delta m = 0,54 \%$ ) na curva TG entre 160,0 e 288,9 °C, valor que não se altera até 800 °C.

**Figura 2** – Curvas TG-DTA em diferentes razões de aquecimento obtidas para as nanopartículas (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{EDTA}$ .



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Alguns trabalhos na literatura relatam que em atmosfera de ar, observa-se a estrutura  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como intermediário na decomposição térmica do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>55-57</sup>, o que resultou em um ganho de massa na curva TG. Mesmo assim, Nie et al.<sup>58</sup> não verificaram a formação do intermediário. Sabe-se que a oxidação do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  depende de sua origem e natureza<sup>57</sup>, além de outros fatores como temperatura e tamanho das partículas<sup>44,59</sup>. Então, considerando que o ganho de massa observado não resultou em nenhum sinal na curva DTA e o  $\Delta m$  observado é menor que o fator-erro do equipamento (1%); não foi possível afirmar, apenas pela análise TG/DTA, a formação de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como intermediário do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizado neste trabalho. Para estudar se ocorreu a formação do intermediário,

medidas de DSC foram realizadas e serão discutidas posteriormente. Apesar da ausência de qualquer outro evento na curva TG até o final da análise, na curva DTA foi observado um pico exotérmico a 533,0 °C, que pode estar associado à formação de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita).

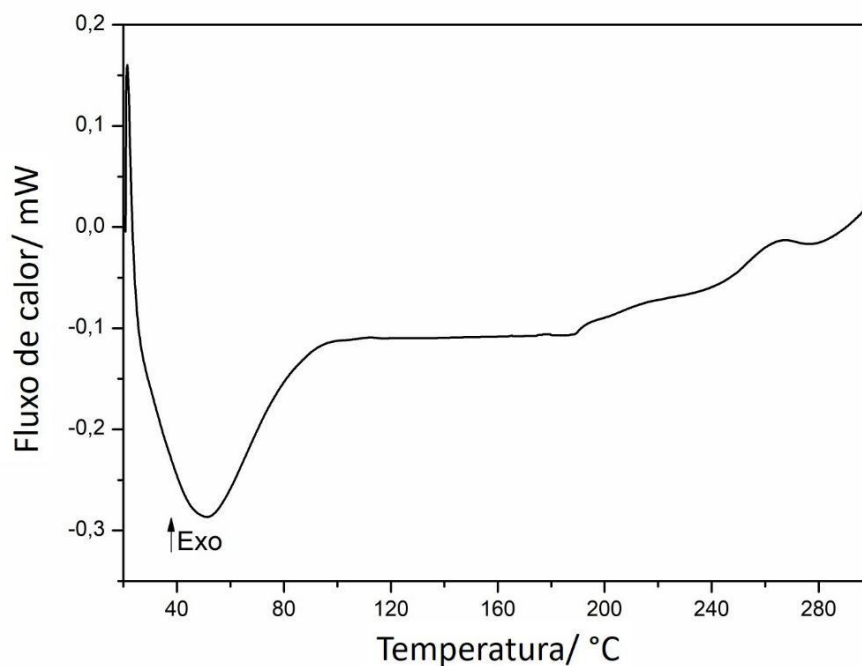
A figura 2-b apresenta as curvas referente às nanopartículas funcionalizadas com EDTA. Entre 30,0 e 351,2 °C ocorreu uma sutil e contínua perda de massa ( $\Delta m = 5,20\%$ ) associada à evaporação da água presente na amostra e degradação da matéria orgânica presente nas moléculas de EDTA. Magdalena et al.<sup>54</sup> discutiu a interação entre nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e a molécula de EDTA, mostrando uma interação entre os grupos hidroxilas da superfície das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e os grupos carboxilatos das moléculas de EDTA. Essa afinidade do EDTA com as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> estabilizou as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-EDTA melhorando a estabilidade coloidal.

O evento exotérmico associado à formação de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi deslocado na curva DTA para uma temperatura mais alta (573,5 °C) em relação ao evento observado para a formação de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, figura 3-a, (533,0 °C). Devido à sobreposição de temperatura da decomposição da matéria orgânica do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-EDTA não foi possível observar se houve ou não ganho de massa na curva TG entre as temperaturas de 160,0 e 288,9 °C.

Para analisar se existe a formação de um intermediário a partir do aquecimento das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, foi realizado medidas de DSC em atmosfera de ar (figura 3). Nesta figura observou-se um evento endotérmico ( $T_p = 51,1$  °C e  $\Delta H = 39,2$  J g<sup>-1</sup>) associado à evaporação da água presente na superfície da magnetita. A partir de 187,8 °C nota-se que a linha de base aumenta proporcionalmente com a temperatura, indicando uma possível mudança no material. No entanto, há um evento exotérmico

evidente entre 247,0 e 280,1 °C ( $T_p = 263,6$  °C e  $\Delta H = 2,1$  Jg<sup>-1</sup>). Esses eventos estão de acordo com o observado na curva TG do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 2-a)

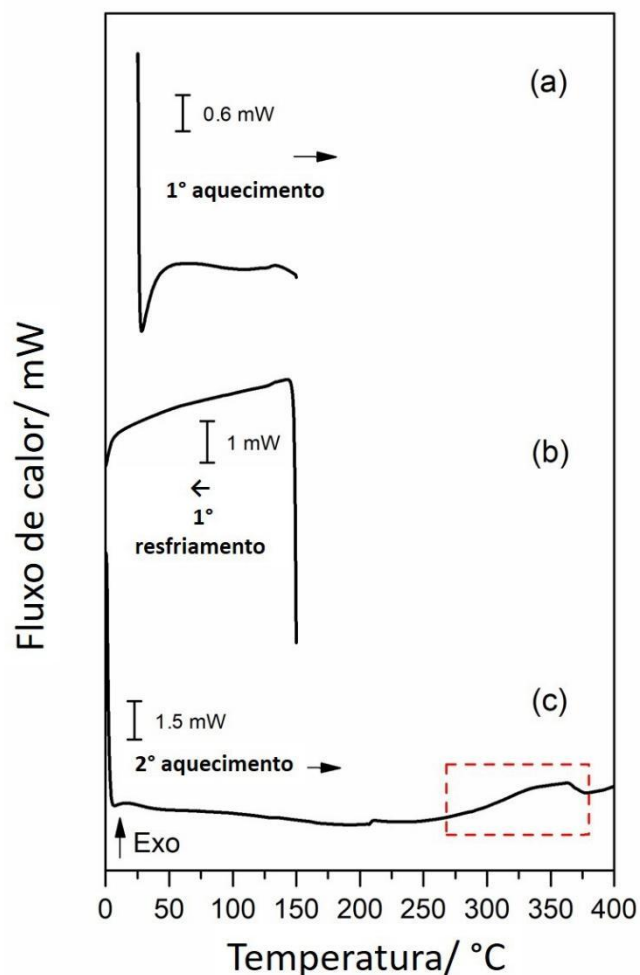
**Figura 3** – Curva DSC sob atmosfera de ar para as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>43</sup>.



**Fonte:** Fumis, 2022.

Para investigar melhor este evento, foi realizado medidas de DSC (ciclo aquecimento/resfriamento/aquecimento) em atmosfera de nitrogênio mostradas na figura 4.

**Figura 4.** - Curvas DSC obtido sob atmosfera de nitrogênio para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>43</sup>.



**Fonte:** Fumis, 2022.

No primeiro aquecimento (Figura 4.a) foi observado um pequeno evento endotérmico entre 75,7 e 132,0 °C associado à evaporação da água residual. No primeiro resfriamento, nenhum evento térmico foi observado. No entanto, no segundo aquecimento observou-se um pico exotérmico ( $T_p = 339,7$  °C) com  $\Delta H = 79,4$  J g<sup>-1</sup>. Este evento foi deslocado para maiores temperaturas quando realizado sob atmosfera de nitrogênio, o que pode ser explicado pela reação de oxidação que está ocorrendo: a conversão de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$  presente no  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  resultando na formação de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Embora

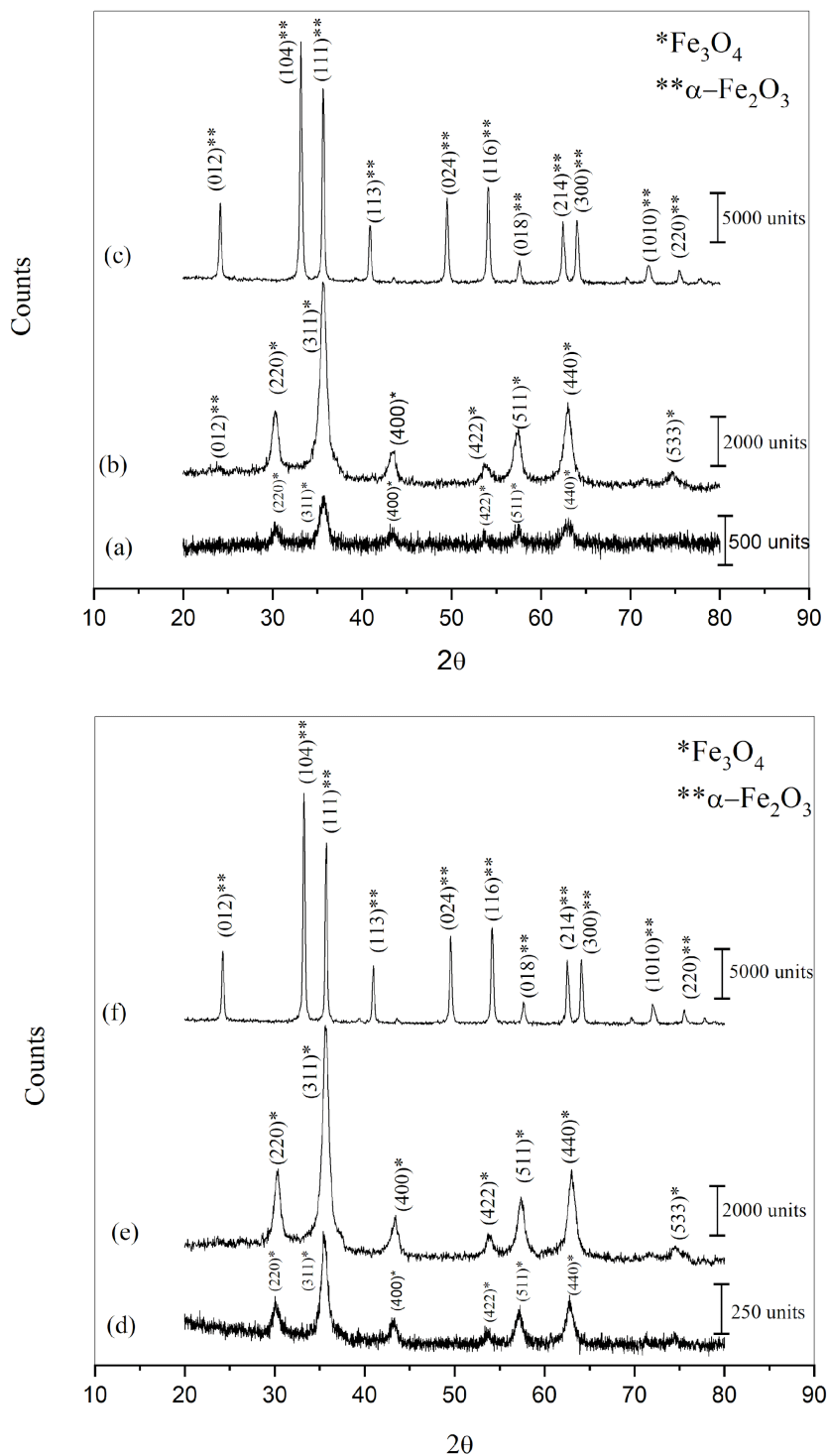
a atmosfera utilizada seja considerada inerte, há no cilindro de nitrogênio uma quantidade mínima de oxigênio, o que é suficiente para proporcionar a reação em temperaturas mais elevadas.

Em ambos os experimentos (atmosfera de ar e nitrogênio), foi observado que um evento térmico está ocorrendo, podendo afirmar que o  $\Delta m$  observado na curva TG do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (0,54%) foi um ganho de massa, e não um desvio da linha de base. Além disso, sugere-se que este evento resultou da formação de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . A análise DSC do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EDTA não foi realizada devido à degradação térmica do EDTA iniciada em baixa temperatura, o que poderia mascarar outro sinal na curva DSC.

#### **2.4.2. Difratometria de raios-X (DRX)**

Para comparar as estruturas cristalográficas obtidas durante o aquecimento das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EDTA foram realizadas medidas de difratometria de raios-X (Figura 5). Foram obtidos os difratogramas de raios-X em temperatura ambiente e após o aquecimento das nanopartículas nas temperaturas de 350°C e 600°C. Essas temperaturas foram escolhidas de acordo com a interpretação das curvas de análise térmica, mostradas nas figuras 2, 3 e 4. Comparando os difratogramas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à temperatura ambiente (Figura 5.a) com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a 350,0 °C não foi possível observar alterações significativas nos difratograma, sendo que os picos de difração são muito semelhantes. O  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresenta estrutura cristalina como cúbica de face centrada enquanto o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mostra a cúbica simples<sup>35</sup>. A oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  resulta em vacâncias na face do cristal, que não são detectadas nos difratogramas, porém, resulta em ganho de massa e eventos exotérmicos (como observado nas curvas TG e DSC, respectivamente).

**Figura 5** – Difratomogramas de raios-X obtidos em diferentes temperaturas<sup>43</sup>. (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtido à temperatura ambiente; (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtido após o aquecimento de 350°C; (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtido após o aquecimento de 600°C; (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EDTA obtido à temperatura ambiente; (e)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EDTA obtido após o aquecimento de 350°C; (f)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EDTA obtido após o aquecimento de 600°C. Os planos cristalográficos observados nos difratogramas referen-se a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Crysmet n°. 867299) e para a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Crysmetn°. 854228).

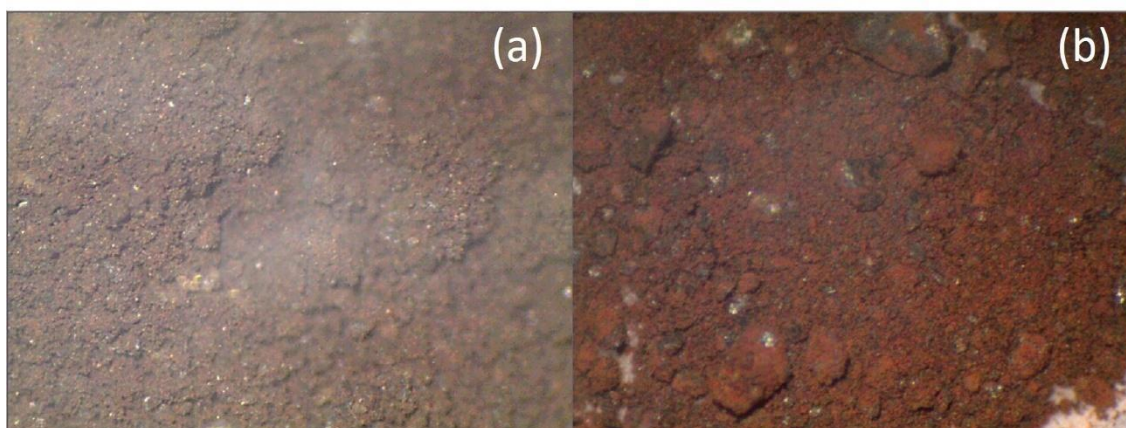


Fonte: Fumis, 2022.

No entanto, o padrão de difração mudou após o pico exotérmico na curva DTA (533,0 °C), conforme observado no difratograma de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a 600,0 °C para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (sistema cúbico para hexagonal)<sup>44</sup>. Embora haja na literatura o relato de que  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  é completamente convertido em  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  acima de 325 °C, neste trabalho foi encontrado um indicio (figura 5-b) da formação de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Esse pico não foi encontrado no difratograma da figura 5-e o que sugere que a funcionalização com a molécula de EDTA inibiu o início da reação de oxidação das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

A figura 6 mostra a microscopia obtida pelo sistema DSC-Microscopia que mostra a imagem dos pós das nanopartículas a temperatura ambiente e a 600°C. Nestas imagens pode-se observar que a coloração das nanopartículas sai de preto, com característica da magnetita (figura 6-a) e vai para a cor avermelhada, características da hematita (Figura 6-b). Este resultado corrobora com as transições observadas nos difratogramas de raios-X e nas curvas TG/DTA.

**Figura 6** – Imagem de micrografia obtida pelo sistema DSC-Microscopia para a nanopartícula de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtida a temperatura ambiente (a) e após o aquecimento de 600°C (b).

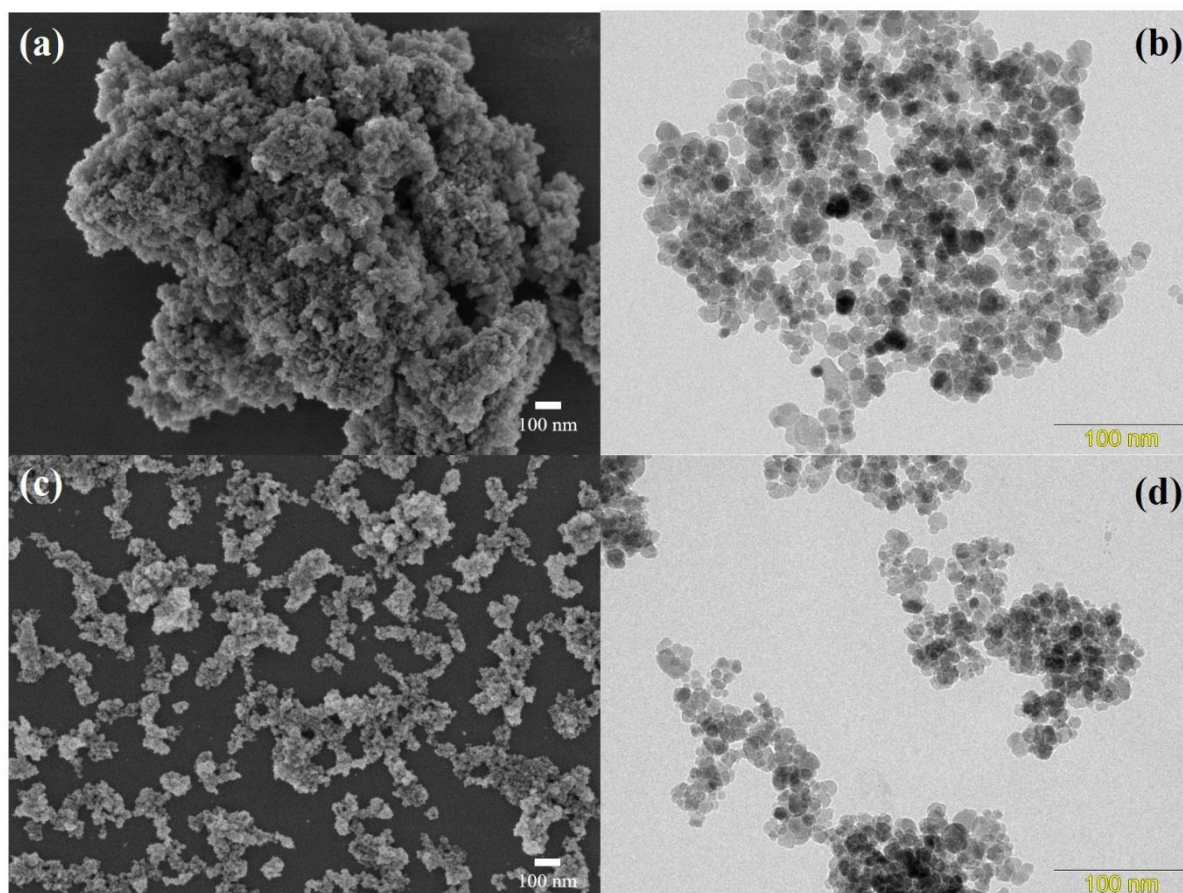


**Fonte:** Elaborado pelo autor

### 2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (TEM)

A figura 7 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fig-7 (a) – MEV) e Fig. 7 (b) – MET)) e para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EDTA (Fig.7 (c) – MEV) e Fig. 7 (d) – MET)). Nestas imagens podemos observar o formato esférico para as nanopartículas obtidas e que realmente apresentam escala nanométrica. Nota-se também a formação de aglomerados, o que é natural para minimizar a energia de superfície das nanopartículas<sup>54</sup>.

**Figura 7** – Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de Transmissão (MET) para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ((a) – MEV) e (b) – MET) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EDTA ((c) – MEV) e (d) – MET).



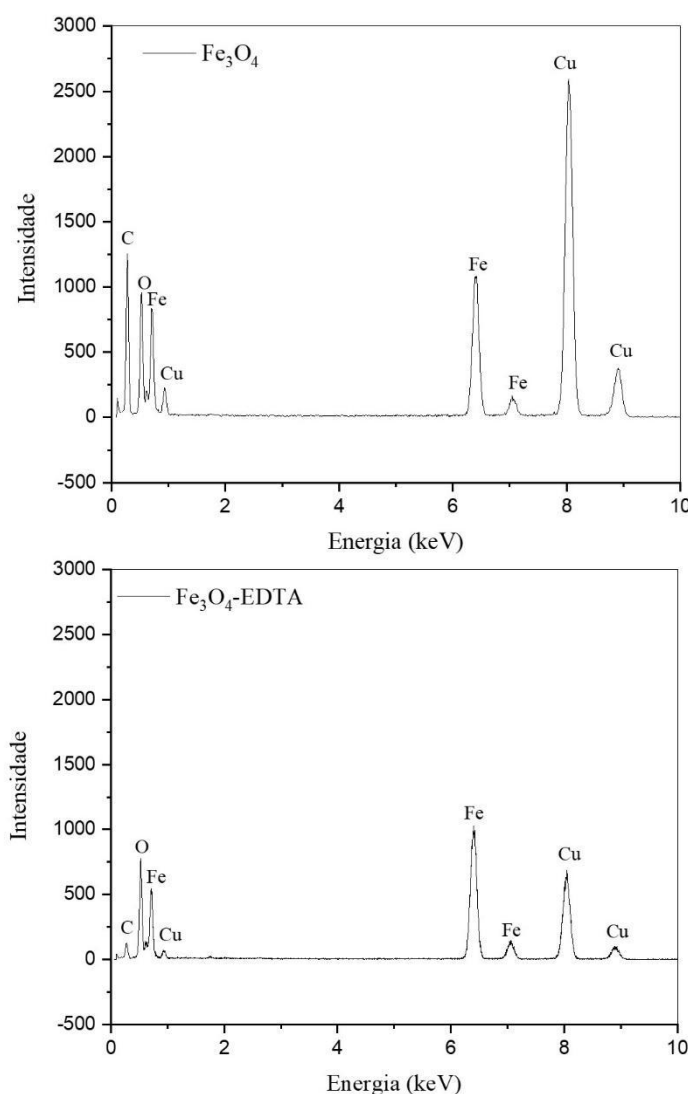
**Fonte:** Elaborado pelo autor

Pode-se observar que a dispersão das nanopartículas é melhor para as nanopartículas funcionalizadas com a molécula de EDTA. Dessa forma, a molécula de EDTA estabiliza termicamente como verificados pelas curvas TG-DTA, quimicamente pelos difratogramas de raios-X e confere uma melhor distribuição das nanopartículas. Isto é devido as moléculas de EDTA que estão ancoradas na superfície das nanopartículas. Magdalena et al.<sup>54</sup> estudaram a funcionalização de EDTA na superfície das nanopartículas e verificaram que as moléculas de EDTA interagem com as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , principalmente através dos grupos carboxilatos, ocasionando distorções consideráveis nos estiramentos  $\nu(\text{C-O})$  e  $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^{-1})$ .

O tamanho médio das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , medidos pelas imagens de MET da figura 7, foi de  $12 \pm 5$  nm enquanto que para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EDTA foi em torno de  $10 \pm 5$  nm<sup>54</sup>. A concentração de EDTA tem uma influência importante no controle do mecanismo de formação e estabilidade coloidal das nanopartículas. Magdalena et al.<sup>54</sup> observaram que com o aumento da concentração de EDTA ocorre a diminuição do tamanho das nanopartículas. Dessa forma, a molécula de EDTA atua como um bloqueio para a difusão de átomos de ferro para os núcleos pré-formados, durante o processo de crescimento.

A figura 8 apresenta um gráfico do tipo EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) que é uma técnica de análise química que permite identificar a presença e a quantidade de elementos químicos em uma amostra. No caso de um gráfico de EDS com recobrimento de carbono, a amostra foi revestida com uma fina camada de carbono para protegê-la dos elétrons do feixe de elétrons que é usado para gerar imagens no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

**Figura 8** – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) obtida para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EDTA.



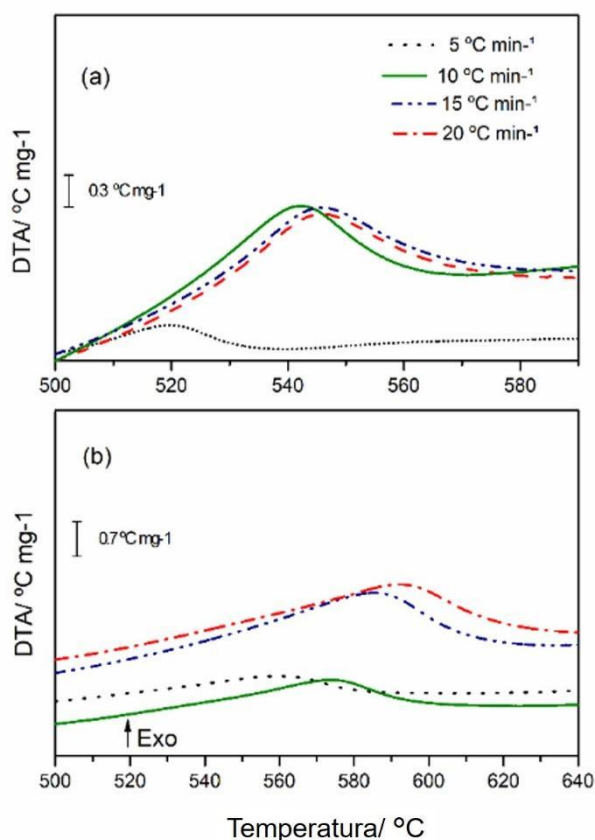
**Fonte:** Elaborado pelo autor

#### 2.3.4. Estudo Cinético da formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Após a caracterização química, térmica e morfológica, um dos resultados interessantes deste trabalho é o fato da molécula de EDTA alterar a estabilidade térmica das nanopartículas e devido a isso foi realizado um estudo da cinética não isotérmica para a formação da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) a partir das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) com a formação do intermediário  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita).

Alguns trabalhos relataram estudos cinéticos sobre a transição  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>55,56</sup>. Com o objetivo de investigar melhor a formação de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e a influencia da funcionalização das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , um estudo cinético não isotérmico foi realizado. As curvas de DTA obtidas em diferentes razões de aquecimento para cada amostra, que são mostradas na Figura 3 e que foram ampliadas para a figura 9.

**Figura 9.** Figura ampliada, na região da reação de formação de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , das curvas DTA da figura 2<sup>43</sup>.



**Fonte:** Fumis, 2022

A grande vantagem de realizar um estudo da cinética não isotérmica em comparação com a cinética isotérmica é o acompanhamento real do evento em, altas temperaturas, o que torna-se inviável ou difícil de execução para a cinética isotérmica.

A análise cinética baseado em um modelo isoconversional é comumente chamado de modelo livre do ingles *model-free*, pois a energia de ativação pode ser avaliada em função da extensão da conversão, sem assumir qualquer modelo de reação.

Adicionalmente, a utilização de um modelo cinético deve fornecer informações pertinentes sobre a dependência entre energia de ativação e extensão da reação, além de determinar os parâmetros cinéticos ( $E_a$ ,  $A_a$  e o tipo de reação).

A razão da reação química pode ser estudada em função da temperatura,  $T$ , e a extensão da reação,  $\alpha$ , pode ser associado com a equação (1)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1) \text{ equação repetida}$$

onde  $f(\alpha)$  representa um modelo de reação para a grau de conversão da reação. A equação de Arrhenius é a reação básica que relaciona a dependência da temperatura numa dada transformação, e podemos assumir essa relação na equação (1) gerando a equação (3)

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

onde  $A$  e  $E$  estão relacionados com o fator pré exponencial e a energia de ativação, respectivamente.  $R$  é a constante dos gases. Dessa forma, a razão da reação é apenas em função da temperatura, como mostrado na equação (4);

$$\left[ \frac{d \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT^{-1}} \right]_{\alpha} = - \frac{E_{\alpha}}{R} \quad (4)$$

A equação (2) mostra um rearranjo da equação (1);

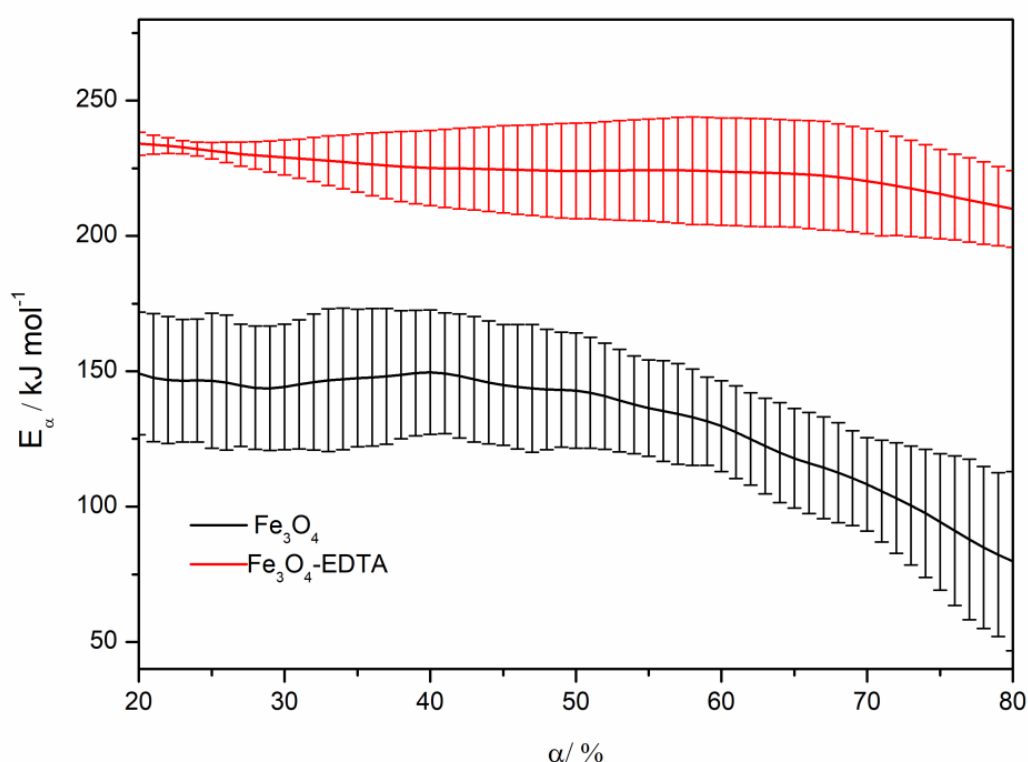
$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln\left[A_{\alpha} f(\alpha)\right] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (2) \text{ equação repetida}$$

A equação (2) é a forma básica do método de Friedman<sup>50-53,60</sup>. Adicionalmente, o índice  $i$  é relacionado com a razão de aquecimento.

Com auxílio de um software foi possível ajustar a extensão das reações pelo método de Friedman<sup>50-53,60</sup>. A dependência de  $E_a$  em função de  $\alpha$  é mostrada no gráfico

da figura 10. Os valores da  $E_a$  para  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a partir das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são praticamente constante em torno de  $149,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  até  $\alpha = 41,0 \%$ . Em seguida, foi observado um decréscimo constante do valor da energia de ativação até  $82,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Este perfil (sem ombros ou altas variações nos valores da energia com o aumento da extensão da reação) sugere que está ocorrendo uma reação independente ( $A \rightarrow B$ )<sup>60</sup>.

**Figura 10.** Gráfico da variação da  $E_a$  em função de  $\alpha$  obtidos pela análise não isotérmica dos dados de DTA para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EDTA}$  usando o método de Friedman<sup>43</sup>.



**Fonte:** Fumis, 2022

O perfil de dependência do gráfico de  $E_a$  em função de  $\alpha$  para  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a partir da nanopartícula de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EDTA}$  é mostrado na figura 10 e apresenta um comportamento diferente daquele obtido a partir das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O valor de energia de ativação começa em  $234,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  e diminui lentamente até  $224,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $67 = 67,0\%$ ). Assim, observou-se que o valor continua diminuindo até  $211,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Além disso, os valores foram superiores ao material sem funcionalização.

Embora as alterações de valor fossem pequenas, o perfil sugere que não ocorreram reações independentes.

No caso da magnetita, a redução da energia de ativação é importante porque indica uma diminuição na temperatura necessária para que ocorram processos químicos e físicos relacionados à magnetita.

Para determinar o triplet cinético ( $E_a$ ,  $A_a$  e o tipo de reação) foi usada a opção não linear do ajuste do modelo oferecido pelo software. Baseado na dependência da energia de ativação e na extensão da reação foi considerado a reação independente para  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a partir das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e reações consecutivas para  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a partir das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EDTA}$ . Os melhores resultados obtidos são mostrados na tabela 3. Os resultados estatísticos foram considerados bons, este fato corrobora pela figura 11 que mostra a comparação entre os modelos teóricos e experimentais<sup>60</sup>.

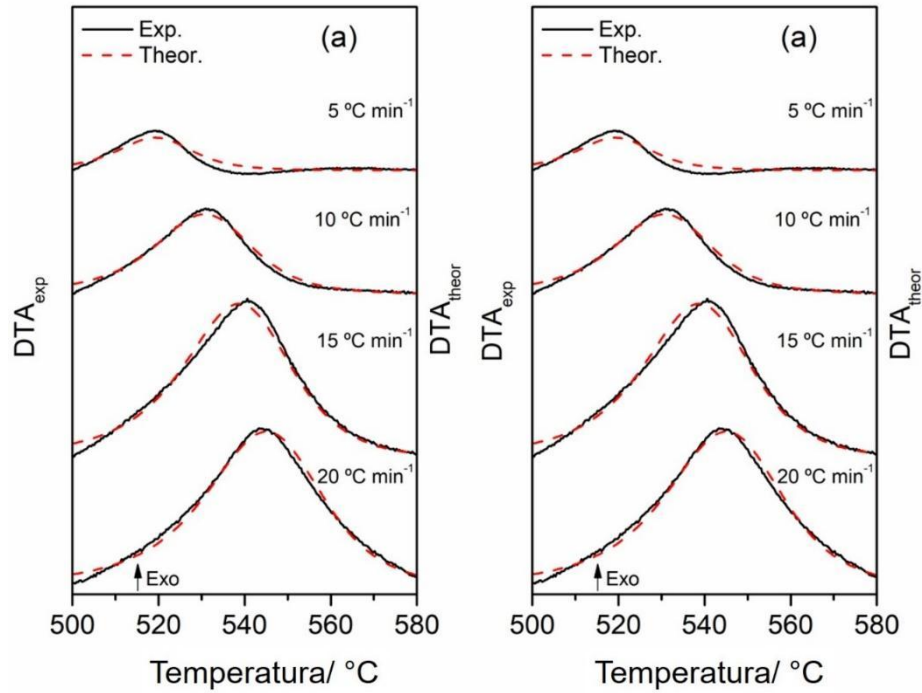
**Tabela 3.** Valores da Energia de ativação ( $E_a$ ) do fator pre-exponencial( $A_a$ ), do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), da contribuição do processo e, o valor de  $F_{\text{exp}}^*$  obtido para cada tipo de reação usando o método computacional.

|                             | <b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math></b> | <b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EDTA}</math></b> |       |
|-----------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------|
| <i>Reaction type</i>        | Cn                                        | Cn                                                    | An    |
| $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$  | 205.6                                     | 193.4                                                 | 172.5 |
| $A_a / \text{s}^{-1}$       | 10.7                                      | 9.8                                                   | 14.8  |
| <i>Contribuição / %</i>     | 100,0                                     | 48.2                                                  | 51.8  |
| $R^2$                       | 0.9952                                    | 0.9949                                                |       |
| $F_{\text{experimental}}^*$ | 1,0                                       | 1,0                                                   |       |

Legenda: Os valores de  $*F_{experimental}$  considerando  $F_{critical}$  igual a 1.

**Fonte:** Elaborado pelo autor

**Figura 11.** Comparação entre os modelos teórico e experimental obtidos para as curvas DTA.



**Fonte:** Elaborado pelo autor

A transição  $\gamma$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\alpha$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  requer um reordenamento atômico do sistema cúbico para o hexagonal. Este processo ocorre pela difusão de átomos de ferro e oxigênio. Entretanto, uma parte dos átomos difundiu na transição ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e consequentemente, vacâncias foram criadas devido a esta difusão, na estrutura cristalina. Assim, estas vacâncias são consumidas durante a transição  $\gamma$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>58</sup>. Estes fatos corroboram com o tipo de reação obtida da  $\gamma$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a partir das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : reação de ordem  $n$  como auto-catalítica ( $C_n$ ) (tabela 2). Este modelo de reação é um modelo auto-catalítica e representa diversas reações paralelas com a mesma energia de ativação, que devem estar associadas com a difusão atômica.

Entretanto, o núcleo da hematita recém-formado deve estar catalisando a reação, justificando a diminuição dos valores da energia de ativação mostrados na figura 10.

A funcionalização da superfície da magnetita modifica a ligação Fe-O<sup>45,54</sup>. Como observado na transição  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a primeira etapa da transição  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-EDTA é controlada por um processo autocatalítico (*Cn*) até  $\alpha = 48.2$  %. O processo remanescente é controlado por difusão (processo de nucleação e crescimento de acordo com Avrami/Erofeev – *An*). Isto deve estar ocorrendo devido ao consumo das vacâncias, promovidas pela transição  $\gamma \rightarrow \alpha$  e também devido à funcionalização com o EDTA.

O processo de formação das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é controlado por um processo de nucleação seguido pelo crescimento dos núcleos. Qualquer modificação na superfície, devido a funcionalização, deve afetar o processo de nucleação/crescimento. Não obstante, foi verificado por Nie e colaboradores<sup>58</sup> que o crescimento da maghmita, ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ocorre do núcleo para a superfície da magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Estes fatos corroboram com os dados cinéticos obtidos neste trabalho que o aumento da energia de ativação foi proporcionado pela funcionalização das nanopartículas com EDTA com predomínio de um processo difusional, tipo de reação que não foi observada nas nanopartículas sem funcionalização.

### 3. CONCLUSÕES

O  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi obtido como intermediário na decomposição de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-EDTA, conforme confirmado pelas curvas TG-DTA e DSC, que foram esclarecidos pelo difratograma de raios X, apresentando a formação de uma nova fase com o aumento de temperatura. Além disso, o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-EDTA apresentou maior pico de temperatura (Tp = 573,5 °C) de transição ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Tp = 533,0

°C), confirmando que as moléculas de EDTA estabilizam as nanopartículas de forma eficiente. Então, a reação de transformação também é alterada, aumentando a energia de ativação das nanopartículas funcionalizadas com EDTA e alterando o mecanismo de formação de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de processo auto-catalítica para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para os processos auto-catalítico ( $\alpha$  até 48,2%) e difusional (acima de  $\alpha$  48,2%) para a nanopartícula de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-EDTA.

## REFERÊNCIAS

1. Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Perreira, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.
2. Rezaie, J.; Jabbari, N.; Sharifi, S.; Akbari, A. Polyhedral oligorimeric silsesquioxane (POSS)-modified citric-acid coated magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for anticancer drug delivery. **Materials Letters**, v. 331, p. 133516, 2023.
3. Li, H.; Lin, L.; Yan, et al. Multi-functional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HMPDA@G5-Au core-releasable satellite nano drug carriers for multimodal treatment of tumor cells. **European polymer Journal**, v. 181, p. 111647, 2022.
4. Li, Z.; Wan, W.; Bai, Z.; et al. Construction of pH-responsive nanoplatfrom from stable magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and intracellular imaging. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, v. 375, p. 132869, 2023.
5. Yang, L.; Zhu, H.; Zhao, R.; et al. Tumor microenvironment activated glutathione self-depletion theranostic nanocapsules for imaging-directed synergistic cancer therapy. **Chemical Engineering Journal**, v. 450, p. 138137, 2022.
6. Chu, L.; Zhou, Z.; Feng, Z.; et al. Preparation of magnetic fluorescent nanoparticles with quaternary ammonium chitosan derivatives and its Properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 656 p. 130310, 2023.

7. Mustaq, A.; Zhang, H.; Cui, M.; et al. ROS-responsive chlorin e6 and silk fibroin loaded ultrathin magnetic hydroxyapatite nanorods for T1-magnetic resonance imaging guided photodynamic therapy *in vitro*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. p. 130513, 2023.
8. Yao, Y.; Xu, Y.; Zhao, X.; et al. Cascade-reaction-triggered engineering nanocatalytic theranostics reconstructing tumor microenvironment through synergistic oxidative damage and aerobic glycolysis inhibition against colon cancer. **Chemical Engineering Journal**, v. 451, p. 138336, 2023.
9. Darroudi, M.; Nazari, S. E.; Asgharzadeh, F.; et al. Fabrication and application of cisplatin-loaded mesoporous magnetic nanobiocomposite: a novel approach to smart cervical cancer chemotherapy. **Research**, v. 13, número do artigo. 36, 2022.
10. Zokhtareh, R.; Rahimnejad, M.; Najafpour-Darzi, G.; et al. A novel sensing platform for electrochemical detection of metronidazole antibiotic based on green-synthesized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Environmental Research*, v. 216, p. 114643, 2023.
11. Balasubramania, S.; Kanagathinam, S.; Cingaram, R.; et al. Waste toner-derived porous iron oxide pigments with enhanced catalytic degradation property. **Environmental Research**, v. 216, p. 114695, 2023.
12. Zheng, C.; Song, X.; Gan, Q.; et al. High-efficiency removal of organic pollutants by visible-light-driven tubular heterogeneous micromotors through a photocatalytic Fenton process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 630, p. 121–133, 2023.
13. khandaka, H.; Joshi, R. K.; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>Supported Pd (II)-selenoether N-heterocyclic carbene: A highly active and reusable heterogeneous catalyst for CAO cross-coupling of alcohols and chloroarenes. **Tetrahedron Letters**, v. 111, p. 154163, 2022.

14. Kalsoom, U.; Khalid, N.; Ibrahim, Affaf.; et al. Biocatalytic degradation of reactive blue 221 and direct blue 297 dyes by horseradish peroxidase immobilized on iron oxide nanoparticles with improved kinetic and thermodynamic characteristics. *Chemosphere*, v. 312, p. 137095, 2023.
15. Kang, Z.; Chen, M.; Lin, E.; et al. Functionalized MIL-53 and its derivatives modified Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> as effective piezocatalysts and membranes for adsorption and decomposition of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, v. 306 p. 122618, 2023.
16. Gai, Y.; Hamahar, B.; Babalghith, A. O.; et al. Decorated Au NPs on lignin coated magnetic nanoparticles: Investigation of its catalytic application in the reduction of aromatic nitro compounds and its performance against human lung cancer. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 223, p. 1067–1082, 2022.
17. Wang, Y.; Wang, Y.; Wang, X.; et al. Efficient activation of peroxodisulfate by novel bionic iron-encapsulated biochar: The key roles of electron transfer pathway and reactive oxygen species Evolution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 443, p. 130204, 2023.
18. Liu, J.; Li, W-H.; Chen, H-X.; et al. Applications of functional nanoparticle–stabilized surfactant foam in petroleum-contaminated soil remediation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 443, p. 130267, 2023.
19. Samuel, C. N.; Irene, M. C. Lo. Magnetic nanoparticle: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research*, v. 47, p. 2613-2632, 2013.
20. Santana, G. P.; Ramos, A. M.; Fabris, J. D. Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita. *Química nova*, v. 31, n. 2, p. 430-432, 2008.
21. Gupta, A. K.; Gupta, M. Synthesis and surface engineering of iron nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, v. 26, p. 3995-4021, 2005.

22. Yuan, Q.; Venkatasubramanian, R.; Hein, Misra, S.; et al. A stimulus-responsive magnetic nanoparticle drug carrier Magnetite encapsulated by chitosan-grafted-copolymer, **Acta Biomaterialia**, v. 4, p. 1024–1037, 2008.
23. Neves, R.; Bronze-Ulhe, E. S.; Santos, P. L.; Lisboa-Filho, P. N.; Magdalena, A. G. Salicylic acid incorporation in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BSA nanoparticles for drug release. **Química Nova**, v. 44, n. 7, p. 824-829, 2021.23.
24. Bini, R.; A.; Marques, R.; F.; C.; Santos, F.; J.; Chaker, J. A.; Jafelicci Jr., M. Synthesis and functionalization of magnetite nanoparticles with different alkoxysilanes. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 534-539, 2012.
25. Albalawi, A. E.; Khalaf, A. K.; Alyousif, M. S.; Alanazi, A. D.; Baharvand, P.; Shakibaie, M.; Mahmoudvand, H. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@piroctone olamine magnetic nanoparticles: Synthesize and therapeutic potential in cutaneous leishmaniasis. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 139, p. 111566, 2021.
26. Nigam, B.; Mittal, S.; Prakash, A.; Satsang, S.; Mahto, P. K.; Swain, B. P. Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for nanofluid applications – A review. IOP – Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 377, p. 012187, 2018.
27. Shal, A. A.; Jafari, A. Study of Structure and magnetic properties of Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO core shell nanoparticles. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, v. 27, p. 1531-1538, 2014.
28. Pathak, S.; Verma, R.; Singhal, S.; Chaturvedi, R.; Kumar, P.; Sharma, P.; Pant, R. P.; Wang, X. Spin dynamics investigations of multifunctional ambient scalable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> surface decorated ZnO magnetic nanocomposite using FMR. *Scientific report*, v. 11, p. 3799, 2021.
29. Dreaden, E.C., et al. "Nanoparticle-Drug Conjugates: A Next Generation of Therapeutic Delivery." **ACS Nano**, vol. 7, no. 2, 2013, pp. 747-774.

30. Estelrich, J., et al. "Nanostructured Particles for Drug Delivery: A Review." **Nanomaterials**, vol. 5, no. 4, 2015, pp. 1854-1880.
31. Singh, R., et al. "Functionalization of Nanoparticles for Efficient Drug Delivery." **Progress in Polymer Science**, vol. 39, no. 11, 2014, pp. 1973-2001.
32. Srinivasan, M., et al. "PEGylation: A Review of Chemistry and Nonclinical Safety Information of Approved Drugs." **Journal of Pharmaceutical Sciences**, vol. 105, no. 2, 2016, pp. 460-475.
33. Bulte, J.W.M., et al. "Magnetic Nanoparticles as Contrast Agents for MRI: From Synthesis to Applications." **Contrast Media & Molecular Imaging**, vol. 2, no. 3, 2007, pp. 87-98.
34. Reddy, L. H.; Arias, J. L.; Nicolas, J.; et. al. Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. **Chemical reviews**, v. 112, p. 5818-5878, 2012.
35. Gubin, S. P.; Kokashorov, Y. A.; Khomutov, G. B.; et. al. Magnetic nanoparticles: preparation, structures and properties. **Russian Chemical reviews**, v. 76, n. 6, p. 489-520, 2005.
36. Hao, R.; Xing, R.; Xu, Z.; et.al. Synthesis, funcionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles. **Advanced materials**, v. 22, p. 2729-2742, 2010.
37. Liu, X.; Zhong, Z.; Tang, Y.; et. al. Review on the synthesis and applications of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, n. 902538, 2013.
38. Oh, J. K.; Park, J. M. Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nanomaterials: Design, preparation, and biomedical application. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 168-189, 2011.

39. Tadic, M.; Markovic, D.; Spasojevic, V.; et. al. Synthesis and magnetic properties of concentrated  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles in a silica matrix. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 441, n. 1/2, p. 291-296, 2007.
40. Buzea, C.; Pacheco, I. I.; Robbie, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. **Biointerphase**, v. 2, n. 4, p. MR17-MR71, 2007.
41. Jolivet, J. P.; Trone, E.; Chanéac, C. Synthesis of iron oxide and metal based nanomaterials. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 10, p. 167-172, 2000.
42. Park, S. J.; Kim, S.; Lee, S.; et. al. Synthesis and magnetic studies of uniform iron nanorods and nanospheres. **Journal of Chemical Society**, v. 122, p. 8581-8582, 2000.
43. Fumis, D. B.; Silveira, M. L. D. C.; Gaglieri, C.; et al. The effect of EDTA functionalization on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thermal behavior. *Materials research*, v. 25, e20220312, 2022.
44. Cornell, R. M.; Scwertmann, U. The iron oxide: Structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2. Ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
45. Silva, I. M. B.; Della-Costa, M. L.; Tessarolli, B. O.; et al. Estudo do comportamento térmico das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{quitosana}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EDTA}$ . **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 8, p. 0079, 2019.
46. Shende, R. V., & Ganvir, V. N. Importance of non-isothermal kinetics in thermal decomposition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 120(2), 913-921, 2015.
47. Vyazovkin, S. Non-isothermal kinetics: The future of thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 137(3), 867-878, 2019.
48. Rani, M. K., & Kumar, V. R. Importance of non-isothermal kinetic studies in understanding the combustion behavior of solid fuels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 129, 138-147, 2018.

49. Agyei, N. M., Kuma, D., & Nyarko, E. S. Importance of non-isothermal kinetics in the determination of degradation behavior of pharmaceuticals. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, 8(6), 375-381, 2018.
50. VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A.; CRIADO, J. M.; et al. ICTAC Kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 1-19, 2011.
51. VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Isoconversional kinetics analysis of thermally stimulated Processes in Polymers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, p. 1515-1532, 2006.
52. ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; CAIRES, F. J.; et al. Thermoanalytical study of sweetener myo-inositol:  $\alpha$  and  $\beta$  polymorphs. **Food Chemistry**, v. 237, p. 1149-1154, 2017.
53. Gupta, S., & Gupta, R. K. Synthesis, characterization and thermal behavior of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles surface functionalized with EDTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 145(3), 1407-1416, 2021.
54. Magdalena, A. G.; Silva, I. M. B.; Marques, R. F. C.; et al. EDTA-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 113, p. 5-10, 2018
55. Sanders, J. P.; Gallagher, P. K. Kinetics of the oxidation of magnetite using simultaneous TG/DTC. **Journal of thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, p.777-789, 2003.
56. Sanders, J. P.; Gallagher, P. K. Thermogravimetric evidence of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  as an intermediate in the oxidation of magnetite. **Thermochimica Acta**, v. 406, p.241-243-789, 2003.

57. Yur'ev, B. P.; Goltev, V. A. Oxidation of magnetite. **Steel in Translation**, v. 46, p. 718-721, 2016.
58. Nie, S.; Starodub, E.; Monti, M.; et al. Insight into magnetite's redox catalysis from observing surface morphology during oxidation. **Journal of American Chemical Society**, v. 135, n. 27, p. 10091-10098, 2013.
59. Colombo, U.; Gazzarrini, F.; Lanzavecchia, G.; et al. Magnetite oxidation: a proposed mechanism. **Science**, v. 147, p. 1033, 1965.
60. Holanda, B. B. C.; Alarcon, R. T.; Gaglieri, C.; et al. Thermal studies, degradation kinetics, equilibrium solubility, DFT, MIR, and XEPD analysis of a new cocrystal of gemfibrozil and isonicotinamide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 136, p. 2049-2062, 2019.

## **ANEXOS**

Autorização do editor da revista **Materials Research** para uso das figuras do artigo **e20220312 (DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2022-0312)** na dissertação.



Aroldo Geraldo Magdalena &lt;aroldo.magdalena@unesp.br&gt;

---

**Autorização do uso de imagens - Artigo e20220312**2 mensagens

---

**Aroldo Geraldo Magdalena** <aroldo.magdalena@unesp.br>  
Para: pessan@ufscar.br

27 de janeiro de 2023 às 11:07

Prezado Prof. Luiz Antonio Pessan, espero que esteja bem.

Recentemente publicamos um artigo no volume 25 de 2022 da revista *Materials Research*. Este artigo faz parte dos estudos da dissertação do mestrado do estudante Daniel Baldini Fumis. Dessa forma, estamos solicitando a autorização para uso das figuras 2, 3, 4, 5 e 6 do artigo (Fumis, D.B.; Silveira, M. L.D. C.; Gagliari, C.; Ferreira, L. T.; Marques, R. F. C.; Magdalena, A. G. The effect of EDTA functionalization on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thermal behavior. *Materials Research*, 2022; 25; e20220312. Doi: 10.1590/1980-5373-MR-2022-0312) para uso na dissertação de mestrado.

Agradeço antecipadamente,

Atenciosamente,

Aroldo G. Magdalena

--  
Prof. Dr. Aroldo G. Magdalena  
Depto. Química - FC/UNESP-Bauru-SP  
tel.: (14) 3103-6088 Ramal: 9804

---

**Luiz A Pessan** <pessan@ufscar.br>  
Para: Aroldo Geraldo Magdalena <aroldo.magdalena@unesp.br>

27 de janeiro de 2023 às 11:13

Prezado Prof Aroldo G Magdalena,

Bom dia.  
Sim. Uso autorizado.

Att,

Luiz A Pessan  
[Texto das mensagens anteriores oculto]--  
Sincerely,**Luiz A Pessan, PhD**

Professor

Department of Materials Engineering

Federal University of São Carlos

São Carlos - SP

Brazil  
55 16 3351-8533