



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

NÚBIA ALVES DE SOUZA NOGUEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
 NiFe_2O_4 PRODUZIDAS VIA MÉTODO SOL-GEL PROTÉICO**

Fortaleza

2013

NÚBIA ALVES DE SOUZA NOGUEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
NiFe₂O₄ PRODUZIDAS VIA MÉTODO SOL-GEL PROTÉICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientador : Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Co-orientador: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos

Fortaleza

2013

NÚBIA ALVES DE SOUZA NOGUEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
NiFe₂O₄ PRODUZIDAS VIA MÉTODO SOL-GEL PROTÉICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso
Universidade Estadual de Maringá (UEM)

Prof. Dr. João Maria Soares
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN)

A Deus.
Ao meu esposo, Nogueira Neto.
Aos meus filhos, Anna e Marco.
Aos meus pais, Iremar e Noemia.
Aos meus irmãos, Itamar e Noelia.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo;

Ao meu Orientador, Professor José Marcos Sasaki pela orientação que tanto contribuiu para minha formação profissional, sou grata por todos os ensinamentos e correções;

Ao meu co-orientador, Prof. Igor Frota de Vasconcelos, muito obrigada pelas orientações, discussões e pelo encorajamento para continuar;

Aos professores da banca examinadora que contribuíram para melhoria desse trabalho;

Ao CNPq pelo apoio financeiro, conforme processo número 140078/2009-6;

Ao Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais;

Aos professores do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da UFC, de forma especial, aos professores Lindberg Gonçalves e Ricardo Emílio.

Ao sempre prestativo Lucivaldo que muito contribuiu com as informações e orientações sobre a Pós durante esse processo de formação;

Aos professores que contribuíram com medidas: Prof. Pedro Kiyohara pela microscopia eletrônica de transmissão (MET), Prof. Valder, Prof. Franciné e equipe pelas medidas de B.E.T, ao LNNano e ao colega Rodrigo Lima pela colaboração nas microscopias eletrônicas de varredura (MEV), Prof. Antonio Medina pelas medidas termogravimétricas (TG e DTA), ao Prof. Antoninho e ao amigo Erandir pelas medidas de OTP e de espectroscopia infravermelho, ao Prof. Igor Vasconcelos e ao amigo Thiago Soares pelas medidas de Mössbauer, ao Prof. João Maria e os alunos Lessandro e Holanda Junior pelas medidas magnéticas e ao aluno Euclides por imagens de MEV, a Prof^a. Ana Fontenele e ao aluno de pós-doutorado Davi Farias pelos testes de toxicidade e ao Prof. Márcio de Castro pelas análises histopatológicas.

Aos colegas do Programa de Pós, especialmente aos colegas do Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (Mössbauer), aos colegas do Laboratório de desenvolvimento de Materiais Cerâmicos e os colegas do Laboratório de Raios X, os quais não vou nominar para evitar esquecimentos, mas cuja amizade tornou essa caminhada menos difícil;

Ao Yuri Cruz que muito me ajudou na preparação das resinas; a Nizomar que tantas vezes contribuiu no Laboratório de Raios X e Thiago Soares que tanto me ajudou as medidas de Mössbauer;

Aos amigos muito especiais, que tanto me ajudaram nesse processo, serei sempre grata a vocês: Erandir Brasil e Ângela, Vegner Utuni e Lucina;

A todos os colegas da Ufersa que me apoiaram e torceram por mim, e de forma muito especial as queridas amigas Ana Cristina Girão e Marcilene Nóbrega; e os amigos Joselito Cavalcante e Carmelindo Rodrigues.

A minha querida amiga Cineide que é um anjo em minha vida;

As minhas amigas de sempre Flavia Telis e Abigail Lino;

Aos amigos Juca e Solange Colares;

Aos meus amores, Neto, Anna e Marco, vocês me deram forças para continuar quando eu não acreditava que seria possível;

Aos meus amados Pais, Iremar e Noemia meus maiores e melhores professores, por todo exemplo de coragem e força que sempre demonstraram mesmo nos momentos mais difíceis;

Aos meus amados Irmãos, por toda torcida e cuidado que sempre tiveram comigo;

A minha amiga e madrinha Socorro Serra;

A família que me acolheu com carinho e sempre torceu por mim, Vó Nair, Neize, Zaira, D. Célia, Sr. Nogueira, Celina e Nailson, Diana e Marcus, Alexandre e Jôsy, Izabel, Ana e Athi, os primos e todos que acompanharam e torceram por mim.

Mesmo que eu tivesse o dom da profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência; mesmo que tivesse toda a fé, a ponto de transportar montanhas, se não tiver caridade, não sou nada.

I Coríntios 13:2

RESUMO

Nanopartículas magnéticas de NiFe_2O_4 foram sintetizadas pelo método sol-gel protéico, a partir de uma solução aquosa contendo gelatina comestível (GelitaTM) e sais de níquel(II) e ferro(III), após a secagem uma resina foi formada e em seguida foi analisada por Termogravimetria e Oxidação à Temperatura Programada (OTP). As amostras de NiFe_2O_4 foram obtidas pela calcinação das resinas durante 4 horas em várias temperaturas (250°C, 300°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C) e em 400°C com variação de tempo (2h, 3h e 4h). O pó resultante foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As propriedades magnéticas das amostras foram investigadas por espectroscopia Mössbauer e Medidas Magnéticas, a temperatura ambiente; as medidas magnéticas foram feitas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Os parâmetros estruturais extraídos da difração de raios X foram refinados pelo método Rietveld; o tamanho médio dos cristalitos foi determinado pela equação de Scherrer e pelo método gráfico de Williamson-Hall, a partir dos valores da largura a meia altura dos picos de difração (FWHM – *Full Width at Half Maximum*); pelo método gráfico de Williamson-Hall foi determinada a microdeformação. O tamanho médio de cristalito variou de 4,9nm até 69,5nm e menores microdeformações reduziram a diferença de tamanho calculados pela equação de Scherrer e pelo gráfico de Williamson-Hall. A fim de indicar uma possível aplicação para as nanopartículas de NiFe_2O_4 foram realizados testes de toxicidade *in vivo*.

Palavras-chave: Nanopartículas. NiFe_2O_4 . Williamson-Hall. Sol-gel protéico.

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles of NiFe₂O₄ were synthesized by the proteic sol-gel method, using nickel (II) and iron (III) nitrates and aqueous solution of gelatin (Gelita™). The dried solution in the form of resin, were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), combined with the temperature-programmed oxidation (TPO). The samples of NiFe₂O₄ were synthesized at different temperatures (250°C, 300°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C), the annealing time interval was of 4 h; and 400°C for different sintering times (2h, 3h e 4h). The obtained nanoparticles were characterized by infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS). Magnetic properties were investigated by spectroscopy Mössbauer and Magnetization measurements obtained at room temperature; magnetization measurements was used a vibrating sample magnetometer (VSM). The microstructural parameters from the X-ray powder diffraction have been determined by means of Rietveld analysis; nanoparticle sizes calculated by the Scherrer equation and size-strain by Williamson-Hall (W-H) method, using the Full Width at Half Maximum (FWHM) of the diffraction peaks. The average particle diameter ranges from 4,9nm to 69,5nm. Toxicity tests were performed *in vivo* to determine application for NiFe₂O₄.

Palavras-chave: Nanoparticles. NiFe₂O₄. Williamson-Hall. Proteic sol-gel.

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 — Estrutura cristalina de uma ferrita cúbica. | 18 |
| Figura 3.2 — Diagrama esquemático mostrando a configuração do momento magnético de <i>spin</i> para os íons do Fe ²⁺ e Fe ³⁺ na Fe ₃ O ₄ (magnetita). | 21 |
| Figura 3.3 — Esquema de duas regiões de magnetização uniformes de sentidos opostos, separadas por uma parede de domínio de 180°. | 22 |
| Figura 3.4 — Curva de magnetização (M ou B) em função do campo magnético aplicado (H) para um material ferromagnético. | 24 |
| Figura 4.1 — Estrutura do colágeno. | 30 |
| Figura 4.2 — Alguns dos aminoácidos que compõem o colágeno. | 31 |
| Figura 4.3 — Distribuição de aminoácidos das gelatinas tipo A e B. | 32 |
| Figura 4.4 — Produtos que podem ser formados com o método sol-gel. | 34 |
| Figura 4.5 — Demonstrativo da fixação dos metais nas ligações peptídicas, quando da formação das ferritas. | 35 |
| Figura 4.6 — Etapas da síntese da NiFe ₂ O ₄ via método sol gel protéico. | 39 |
| Figura 5.1 — Difração de raios X nos planos cristalográficos. | 42 |
| Figura 5.2 — Gráfico Teórico de Williamson-Hall para uma amostra de NiO. | 46 |
| Figura 6.1 — Análise termogravimétrica da resina de NiFe ₂ O ₄ | 55 |
| Figura 6.2 — Ensaio de OTP da resina de NiFe ₂ O ₄ | 56 |
| Figura 6.4 — Difractogramas das amostras de NiFe ₂ O ₄ calcinadas por 4 horas nas temperaturas de 250°C, 300°C e 400°C. | 59 |
| Figura 6.5 — Gráfico de Williamson-Hall para amostra de 250°C. | 61 |
| Figura 6.6 — Gráfico de WH para os picos das famílias de planos {111}, {222}, {333}, {444} e {555} para a amostra de 250°C. | 61 |
| Fonte: Autoria Própria (2013). | 61 |
| Figura 6.7 — Gráfico de WH para a amostra de 300°C. | 62 |
| Figura 6.8 — Gráfico de WH para a amostra de 400°C. | 62 |
| Figura 6.9 — Gráfico de WH para as famílias de planos {111}, {222}, {333}, {444}, {555} da amostra de 400°C. | 63 |
| Figura 6.10 — Difractogramas das NiFe ₂ O ₄ calcinadas por 4 horas nas temperaturas de 600°C, 800°C e 1000°C. Indexadas com ICDD 75-1372, ICSD 30860. | 65 |
| Figura 6.11 — Gráfico de WH para a amostra de 600°C. | 66 |
| Figura 6.12 — Gráfico de WH para a amostra de 800°C. | 67 |
| Figura 6.13 — Gráfico de WH para a amostra de 1000°C. | 67 |
| Figura 6.14 — Difractogramas das amostras de NiFe ₂ O ₄ calcinadas em 400°C por 2, 3 e 4 horas. Indexadas com ICDD 75-1372, ICSD 30860. | 68 |
| Figura 6.15 — Gráfico de WH para a amostra calcinada por 2h à 400°C. | 70 |
| Figura 6.16 — Gráfico de WH para a amostra calcinada por 3h à 400°C. | 70 |
| Figura 6.17 — Gráfico de WH para os planos da amostra calcinada por 4h à 400°C. | 71 |
| Figura 6.18 — a) Imagem de MET da amostra de NiFe ₂ O ₄ calcinada à 250°C e b) a distribuição de cristalitos (Tamanho de cristalito <i>versus</i> Frequência de ocorrências). | 74 |
| Figura 6.19 — a) Imagem de MET da amostra de NiFe ₂ O ₄ calcinada à 300°C e b) a distribuição de cristalitos. | 74 |
| Figura 6.20 — a) Imagem de MET da amostra de NiFe ₂ O ₄ calcinada à 400°C e b) a distribuição de cristalitos. | 75 |

| | |
|---|-----|
| Figura 6.21 — a) Imagem de MET da amostra de NiFe ₂ O ₄ calcinada à 600°C e b) a distribuição de cristalitos. | 76 |
| Figura 6.22 — a) Imagem de MEV da NiFe ₂ O ₄ calcinada à 250°C b) composição da amostra determinada, para área em destaque na figura, pela análise de..... | 78 |
| Figura 6.23 — Imagem de MEV da amostra de NiFe ₂ O ₄ calcinada à 300°C com diferentes aumentos, em a) magnificação x143.000 e em b) x288.000. | 79 |
| Figura 6.24 — Imagem de MEV da NiFe ₂ O ₄ calcinada à 400°C a) x150.000 e b) x300.000; c) composição da amostra determinada, para área em destaque na figura, pela análise de EDS. | 80 |
| Figura 6.25 — Imagem de MEV da NiFe ₂ O ₄ calcinada à 600°C a) x50.000 e b) x150.000; c) composição da amostra determinada, para área em destaque na figura, pela análise de EDS. | 82 |
| Figura 6.26 — Imagem de MEV da NiFe ₂ O ₄ calcinada à 800°C a) x150.000 e b) composição da amostra determinada, para área em destaque na figura, pela análise de EDS. | 83 |
| Figura 6.27 — Imagem de MEV da NiFe ₂ O ₄ calcinada à 1000°C a) x150.000 e b) outra região da amostra e c) composição da amostra determinada, para área em destaque na figura, pela análise de EDS. | 84 |
| Figura 6.29 — Espectros Mössbauer e a função distribuição de campo das amostras de NiFe ₂ O ₄ da Série 1. | 87 |
| Figura 6.30 — Espectros Mössbauer das amostras de NiFe ₂ O ₄ da Série 2. | 89 |
| Figura 6.31 — Espectros Mössbauer das amostras de NiFe ₂ O ₄ da Série 3. | 92 |
| Figura 6.32 — Curvas de magnetização em função do campo aplicado para Série 1. | 94 |
| Figura 6.34 — Curvas de magnetização em função do campo aplicado as amostras calcinadas por 2 e 4 horas à 400°C, amostras da Série 3. | 98 |
| Figura 6.35 — Lâminas da histopatologia do a) Fígado e b) Rim de um camundongo. | 101 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 3.1 — Valores médios dos raios dos sítios A e B ($r_{\text{tetraédrico}}$ e $r_{\text{octaédrico}}$) e valores médios dos raios dos íons divalentes e trivalentes ($r_{\text{divalentes}}$ e $r_{\text{trivalentes}}$) de algumas ferritas..... | 20 |
| Tabela 3.2 — Propriedades intrínsecas de várias ferritas puras e do ferro metálico | 25 |
| Tabela 6.1 — Características do pó da Ferrita de Níquel | 60 |
| Tabela 6.2 — Características do pó de NiFe_2O_4 para amostras da Série 2..... | 65 |
| Tabela 6.3 — Características do pó de NiFe_2O_4 para amostras calcinadas à 400°C com variação de tempo (Série 3). | 69 |
| Tabela 6.4 — Área superficial das amostras calcinadas por 4 horas em diferentes temperaturas (Séries 1 e 2)..... | 72 |
| Tabela 6.5 — Tamanho médio dos cristaliticos determinados pela equação de Scherrer, WH e MET e a distribuição de tamanhos das partículas determinadas a partir das imagens do MEV para Série 1..... | 77 |
| Tabela 6.6 — Tamanho médio dos cristaliticos determinados pela equação de Scherrer e MET e a distribuição de tamanhos das partículas determinadas a partir das imagens de MEV para Série 2..... | 81 |
| Tabela 6.7 — Parametros hiperfinos para Série 1..... | 88 |
| Tabela 6.8 — Parametros hiperfinos para Série 2..... | 90 |
| Tabela 6.9 — Parametros hiperfinos das amostras calcinadas à 400°C em diferentes tempos..... | 93 |
| Tabela 6.10 — Valores da magnetização de campo máximo, magnetização remanescente, coercividade da NiFe_2O_4 e o tamanho de cristalito para a Série 1...94 | |
| Tabela 6.11 — Valores da magnetização de campo máximo, magnetização remanescente e coercividade da NiFe_2O_4 , e o tamanho de cristalito pelo gráfico de WH para Série 2..... | 96 |
| Tabela 6.12 — Valores da magnetização de saturação e coercividade da NiFe_2O_4 e o tamanho de cristalito pelo gráfico de WH, para as amostras calcinadas à 400°C por 2 e 4 horas. | 98 |
| Tabela 6.13 — Resultado da análise hematológica dos camundongos do ensaio de toxicidade aguda via oral submetidos a uma dose elevada de ferrita de níquel..... | 99 |
| Tabela 6.14 — Resultado da análise hematológica dos camundongos do ensaio de toxicidade aguda via oral em doses repetidas (28 dias) submetidos a uma dose diária de ferrita de níquel..... | 100 |

Sumário

| | |
|--|-----------|
| 1. Introdução | 14 |
| 1.1 Considerações Gerais..... | 14 |
| 2. Objetivos..... | 17 |
| 2.1 Objetivo geral | 17 |
| 2.2 Objetivos Específicos..... | 17 |
| 3. Ferritas..... | 18 |
| 3.1 Estrutura Cristalina..... | 18 |
| 3.2 Propriedades Magnéticas..... | 20 |
| 3.2.1 Superparamagnetismo em Ferritas | 26 |
| 3.3 Ferrita de Níquel..... | 28 |
| 4. A Síntese..... | 30 |
| 4.1 A Gelatina..... | 30 |
| 4.2 O Método Sol-Gel Protéico..... | 33 |
| 4.3 A Rota de Síntese | 35 |
| 4.3.1– Considerações iniciais..... | 35 |
| 4.3.2 – Etapas do processo..... | 37 |
| 5. Técnicas de Caracterização | 40 |
| 5.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)..... | 40 |
| 5.2 Oxidação a temperatura programada (OTP)..... | 41 |
| 5.3 Espectroscopia de Infravermelho | 41 |
| 5.4 Difração de Raios X (DRX) e Refinamento Estrutural | 42 |
| 5.4.1 Refinamento Estrutural | 43 |
| 5.4.2 Cálculo do tamanho de cristalito..... | 44 |
| 5.5 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio (Brunauer-Emmett-Teller – B.E.T).... | 47 |
| 5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 47 |
| 5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV / Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS..... | 47 |
| 5.8 Espectroscopia Mössbauer | 48 |
| 5.9 Medidas Magnéticas | 50 |
| 5.10 Toxicidade..... | 51 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.10.1 | Toxicidade aguda via oral em camundongos | 51 |
| 5.10.2 | Toxicidade doses repetidas (28 dias) via oral em camundongos | 52 |
| 5.10.3 | Determinação de parâmetros hematológicos e bioquímicos | 52 |
| 5.10.4 | Determinação do peso úmido relativo dos órgãos | 53 |
| 5.10.5 | Análise dos dados dos ensaios de toxicidade | 53 |
| 6. | Resultados e Discussão | 54 |
| 6.1 | Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) | 54 |
| 6.2 | Oxidação à Temperatura Programada (OTP) | 56 |
| 6.3 | Espectroscopia de Infravermelho..... | 57 |
| 6.4 | Difração de Raios X (DRX) | 58 |
| 6.5 | Isotermas de Adsorção de Nitrogênio (Brunauer-Emmett-Teller – BET)..... | 72 |
| 6.6 | Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 73 |
| 6.7 | Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV / Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS | 77 |
| 6.8 | Espectroscopia Mössbauer | 86 |
| 6.9 | Medidas Magnéticas | 93 |
| 6.10 | Toxicidade..... | 99 |
| 6.10.1. | Análises hematológicas..... | 99 |
| 6.10.2. | Análises bioquímicas..... | 100 |
| 6.10.3. | Análise do peso úmido relativo dos órgãos | 101 |
| 6.10.4. | Análise histopatológica dos órgãos | 101 |
| 7. | Conclusões | 102 |
| | Referências..... | 104 |

1. Introdução

1.1 Considerações Gerais

A nanotecnologia possibilitou uma nova perspectiva de avanço tecnológico nas mais diversas áreas do conhecimento. Partículas conhecidas passaram, com essa nova dimensão correspondente a bilionésima parte do metro (10^{-9} m), a apresentar características bem diferentes, essas novas características estão relacionadas com a maior reatividade dos nanomateriais (PASCHOALINO, MARCONE, JARDIM, p. 422, 2010). Partículas com essas pequenas dimensões são aplicadas atualmente na fabricação de sensores, polímeros biodegradáveis, na administração de fármacos, em aplicações biomédicas, como catalisadoras para redução da poluição, para melhoramento genético de plantas e animais (DURAN, MATTOSO, MORAIS, 2012), tem-se ainda um crescente uso em cosméticos e vestimentas (PASCHOALINO, MARCONE, JARDIM, p. 421, 2010).

Com a maior aplicabilidade das nanopartículas surge então à necessidade de controlar, medir, manipular e organizar essas nanoestruturas, isso é possível com a aplicação das técnicas de síntese e caracterização que avançaram juntamente com o conhecimento dessa nova dimensão. Diversos métodos de síntese são aplicados na obtenção das nanopartículas, tais como: mecanoquímica (YANG *et al.*, 2004), processo sol-gel (DUQUE *et al.*, 2007), co-precipitação (ALBUQUERQUE *et al.*, 2001), combustão (COSTA *et al.*, 2006), sol gel protéico (MENESES, 2007), entre outros.

Nesse processo de avanços tecnológicos estão as nanopartículas magnéticas, essas estão sendo aplicadas na biomedicina para tratamento de câncer (hipertermia), transporte de fármacos, marcadores biológicos, agente de contraste (PANKHURST *et al.*, 2003); em aplicações eletrônicas, como radares, telecomunicações (VALENZUELA, 2012, p. 4); na química como catalisador na reforma a seco do metano (BENRABAA *et al.*, 2012), como nanocatalisador para decomposição de CO_2 (LIN *et al.*, 2011), em ferrofluidos (SOUSA *et al.*, 2002),entre outros.

Nesse contexto, as ferritas de níquel nanoparticuladas são materiais potencialmente interessantes, devido à baixa toxicidade (BAE, WON LEE, TAKEMURA, 2006; TOMITAKA *et al.* 2009), a boa estabilidade química (NASERI, 2011), facilidade de funcionalização com polímeros e conjugados com fármacos (RANA *et al.* 2007), podem apresentar propriedades magnéticas interessantes, como o monodomínio magnético exibido por pequenas partículas, que podem resultar em superparamagnetismo (AHLAWAT *et al.*, 2011, p. 2049).

Com a crescente aplicação dos produtos que utilizam nanotecnologia, tem-se também a necessidade de conhecer os riscos potenciais dessas nanoestruturas à saúde humana, surgiu então a nanotoxicologia, cuja idéia é estudar e avaliar a toxicidade de nanomateriais e nanodispositivos (PASCHOALINO, MARCONE, JARDIM, p. 425, 2010). Os autores afirmam ainda que aliado a esse estudo é fundamental a caracterização do nanomaterial, sendo necessário conhecer o tamanho dos cristalitos, a área superficial, a composição das nanopartículas e as características morfológicas, e advertem para a capacidade que as nanopartículas apresentam de formar aglomerados, cuja análise é fundamental para o estudar o comportamento dessas nanoestruturas nos organismos. Love *et al.* (2012, p.183) ratifica a necessidade de uma completa caracterização das nanopartículas e lista as técnicas mais importantes nessa análise, dentre elas são citadas B.E.T, DRX, MET, UV-VIS, entre outras.

A diversidade de aplicações da NiFe_2O_4 aliado ao estudo da toxicidade desse nanomaterial determinou a motivação desse trabalho; cuja a proposta foi sintetizar nanopartículas de ferrita de níquel usando o novo método de síntese chamado sol-gel protéico; por intermédio da variação da temperatura e tempo controlar as características da nanoestrutura, especialmente o tamanho dos cristalitos; determinar as propriedades estruturais e magnéticas das amostras, analisar a morfologia das partículas e investigar por meio de teste de toxicidade a possibilidade de aplicação dessa ferrita para fins biológicos.

Visando concretizar essa proposta o presente trabalho encontra-se dividido nas seguintes partes: Neste capítulo 1 foi apresentada uma introdução sobre a diversidade de aplicações das nanopartículas, destacando a necessidade de estudar a toxicidade nessa nova dimensão e apresentando a motivação para o desenvolvimento dessa tese. O capítulo 2 apresenta os objetivos do trabalho, pontuando as etapas que foram programadas para que o resultado fosse alcançado;

o capítulo 3 é feita uma explanação sobre a estrutura cristalina das ferritas, suas propriedades magnéticas, o fenômeno de superamagnetismo nesses materiais e aborda sobre as ferritas de níquel; o capítulo 4 apresenta a fonte de proteína aplicada no método, a gelatina, a rota de síntese e as etapas do processo; no capítulo 5 são listadas as técnicas de caracterização que foram aplicadas na análise das amostras, e são apresentadas também algumas especificações das medidas; no capítulo 6 são apresentados os resultados que foram obtidos com aplicação das diversas técnicas de caracterização e faz-se uma discussão sobre esses resultados, tentando correlacioná-los e contextualizá-los com a literatura pertinente; no capítulo 7 são apresentadas as conclusões que foram obtidas após a análise dos resultados.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Sintetizar nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) pelo método Sol-gel protéico, caracterizá-las estruturalmente e magneticamente, e determinar a toxicidade dessas nanopartículas visando aplicações biológicas.

2.2 Objetivos Específicos

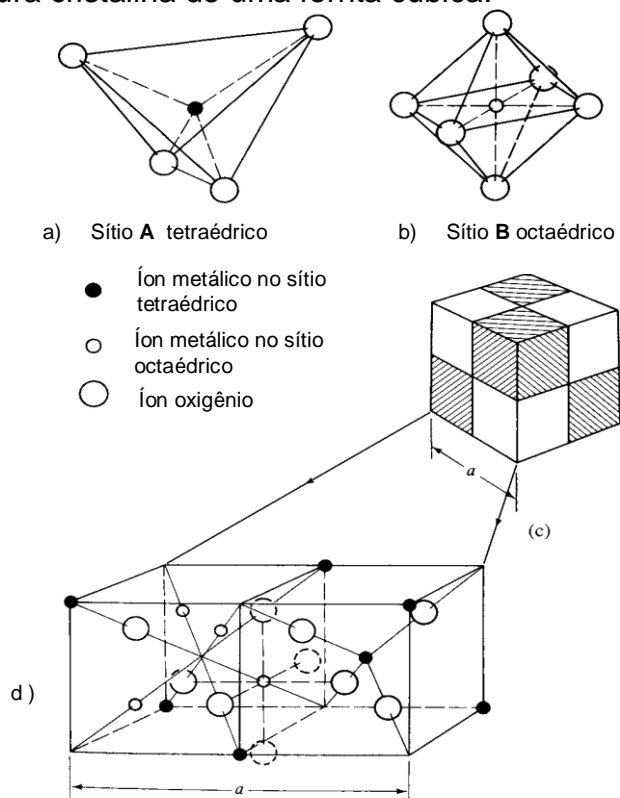
- Obter NiFe_2O_4 aplicando o método sol-gel protéico;
- Caracterizar estruturalmente a NiFe_2O_4 usando a difração de raios X e aplicando o método Rietveld de refinamento estrutural;
 - Calcular o tamanho de cristalito usando diversos métodos (equação de Scherrer, o gráfico de Williamson-Hall, a equação de Scherrer corrigida, MET);
 - Estudar a morfologia e a distribuição de tamanho dos cristalitos por MEV e MET;
- Controlar as condições de síntese a fim de obter nanopartículas superparamagnéticas;
 - Estudar as propriedades magnéticas da NiFe_2O_4 por espectroscopia Mössbauer e medidas magnéticas;
- Determinar o parâmetro de inversão das ferritas;
- Testar a toxicidade das nanopartículas in vivo.

3. Ferritas

3.1 Estrutura Cristalina

Ferritas são materiais cerâmicos pertencente à classe de óxidos, cristalograficamente são divididas em quatro subgrupos, espinélio, magnetoplumbita, granadas e perovskita (LELIS, 2003). As ferritas, com estrutura cristalina similar a do mineral do tipo espinélio ($MgO \cdot Al_2O_3$), se caracterizam pelo empacotamento de íons de oxigênio (raio atômico $\sim 0,13nm$) em um arranjo cúbico de face centrada (c.f.c.), formando dois interstícios (sítios) que são ocupados por íons metálicos (raio atômico $\sim 0,07$ a $0,08nm$) (CULLITY; GRAHAM, 2009, p. 178-179). No sítio tetraédrico (sítio **A**) o íon metálico ocupa o centro de um tetraedro, com oxigênio em seus vértices (Figura 3.1 – a). Quando o íon metálico ocupa o centro de um octaedro, tendo nos vértices oxigênio (Figura 3.1 - b), tem-se um sítio octaédrico (sítio **B**).

Figura 3.1 — Estrutura cristalina de uma ferrita cúbica.

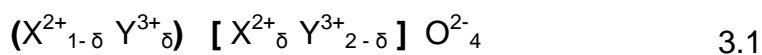


Fonte: Adaptado de CULLITY, GRAHAM (2009, p.179)

A fórmula química geral da ferrita cúbica é $MO.Fe_2O_3$ ou MFe_2O_4 , onde M é um metal de transição, geralmente Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} e Mg^{2+} . Uma cela unitária de ferrita cúbica apresenta oito (8) fórmulas químicas (Figura 3.1 – c), resultando em 56 íons, sendo 24 íons metálicos e 32 oxigênios. Esses íons ocupam 1/8 dos 64 sítios tetraédricos da célula unitária e metade (1/2) dos 32 sítios octaédricos existentes.

Nesse contexto, quando íons metálicos divalentes (M^{2+}) ocupam os sítios tetraédricos e os íons de ferro trivalentes (Fe^{3+}) encontram-se nos sítios octaédricos considera-se a estrutura espinélio normal. Outra situação extrema é quando os sítios tetraédricos são ocupados por íons de ferro trivalente (Fe^{3+}) e os íons metálicos divalentes (M^{2+}) dividem aleatoriamente os sítios octaédricos com o ferro trivalente (Fe^{3+}), nesse caso a estrutura é dita como espinélio inverso. Geralmente ferritas de Níquel, cobalto e ferro apresentam estrutura espinel inversa e são materiais ferrimagnéticos (CULLITY; GRAHAM, 2009, p. 178).

Entretanto, a estrutura espinel normal ou inversa das ferritas são situações extremas, sendo mais provável a ocorrência de uma estrutura intermediária; a distribuição dos íons metálicos na rede cristalina é representada pelo grau de inversão ou parâmetro de inversão (δ). Considerando a equação 3.1, onde: X são íons metálicos divalentes e Y são íons metálicos trivalentes, os sítios tetraédricos são representados por parentes () e os sítios octaédricos são representados por colchetes [], pode-se afirmar que quando $\delta = 0$ tem-se um espinel normal, com $\delta = 1$ tem-se o espinel inverso, e quando δ assume qualquer valor entre 0 e 1 tem-se um espinel misto, essas são as ferritas mais usadas comercialmente.



As propriedades físicas dos espinélios dependem não só da natureza dos íons metálicos, mas também da distribuição desses íons nos sítios tetraédricos e octaédricos (VALENZUELA, 1994). Alguns fatores influenciam nessa distribuição dos íons, como a configuração eletrônica, a energia eletrostática e a relação entre o tamanho do íon e o tamanho do interstício. Sobre esse último fator, o sítio tetraédrico das ferritas é coordenado por quatro oxigênios e o sítio octaédrico é coordenado por seis, o que sugere um menor tamanho para o interstício do sítio

tetraédrico, o que favorece a ocupação desses sítios por íons menores. Nesse sentido, as ferritas inversas são favorecidas, uma vez que os íons trivalentes são geralmente menores que os íons divalentes (ARELARO, 2008, p. 12-13). A tabela 3.1 apresenta valores médios dos raios, em Angstrom (Å), dos dois íons metálicos para algumas ferritas.

Tabela 3.1 — Valores médios dos raios dos sítios A e B ($r_{\text{tetraédrico}}$ e $r_{\text{octaédrico}}$) e valores médios dos raios dos íons divalentes e trivalentes ($r_{\text{divalentes}}$ e $r_{\text{trivalentes}}$) de algumas ferritas.

| Ferrita | $r_{\text{tetraedrico}}$ (Å) | $r_{\text{octaedrico}}$ (Å) | $r_{\text{divalentes}}$ (Å) | $r_{\text{trivalentes}}$ (Å) |
|------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Fe ₃ O ₄ | 0,55 | 0,75 | 0,80 | 0,67 |
| CoFe ₂ O ₄ | 0,54 | 0,69 | 0,78 | 0,65 |
| MnFe ₂ O ₄ | 0,61 | 0,69 | 0,83 | 0,67 |
| NiFe ₂ O ₄ * | 0,54 | 0,69 | 0,74 | - |

Fonte: SMIT, WIJN (1959 *apud* ARELARO, 2008, p. 13)

* Raio iônico do Fe³⁺ = 0,69 Å (CALLISTER, 2002, p. 267)

Entretanto vale lembrar, a rede de oxigênios pode se expandir ou contrair adaptando-se ao tipo de íon. O processo de síntese influencia diretamente no tamanho dos sítios, uma vez que distorções na rede cristalina podem alterar esses tamanhos e influenciar na ocupação dos sítios e conseqüentemente no grau de inversão da ferrita.

3.2 Propriedades Magnéticas

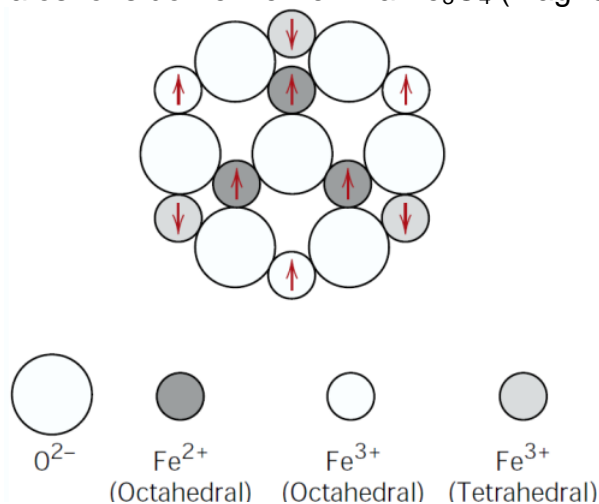
O fenômeno de magnetismo resulta do movimento de cargas. No entanto, partículas elementares (elétrons) também têm um momento magnético intrínseco (*spin*), que determina o seu estado quântico. As propriedades magnéticas dos materiais surgem sobretudo do movimento orbital e o movimento de rotação de seus elétrons, outras contribuições como efeitos magnéticos nucleares, são minimizadas quando comparadas com o efeito eletrônico (SCHMID, 2010, p. 271).

Néel (1948 *apud* CULLITY; GRAHAM, 2009) supôs que a força da interação entre um íon que ocupa um sítio tetraédrico (**A**) e um íon de um sítio octaédrico (**B**) seria negativa, o que resultaria em uma rede de íons **A**

espontaneamente magnetizados em uma direção e uma rede de íons **B** magnetizados na direção oposta; como essas magnetizações não seriam iguais, ter-se-ia uma magnetização resultante, denominada magnetização espontânea (ferrimagnetismo).

A constatação feita por Néel em seu estudo pode ser aplicada a uma ferrita (MFe_2O_4) com estrutura cristalina espinel inverso, de modo que metade dos íons de Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos e o restante desses íons ocupam sítios octaédricos, o que resulta em um alinhamento antiparalelo dos *spins* desses íons e conseqüentemente a magnetização resultante dessa interação é nula. Por outro lado, os íons do M^{2+} ocupam posições octaédricas, de maneira que os momentos magnéticos *spin* desses íons ficam todos alinhados na mesma direção (Figura 3.2), sendo o íon divalente responsável pela característica magnética dessa ferrita. (CALLISTER, 2002, p.466).

Figura 3.2 — Diagrama esquemático mostrando a configuração do momento magnético de *spin* para os íons do Fe^{2+} e Fe^{3+} na Fe_3O_4 (magnetita).



Fonte: FLINN, TROJAN *apud* CALLISTER, 2002, *loc. cit.*

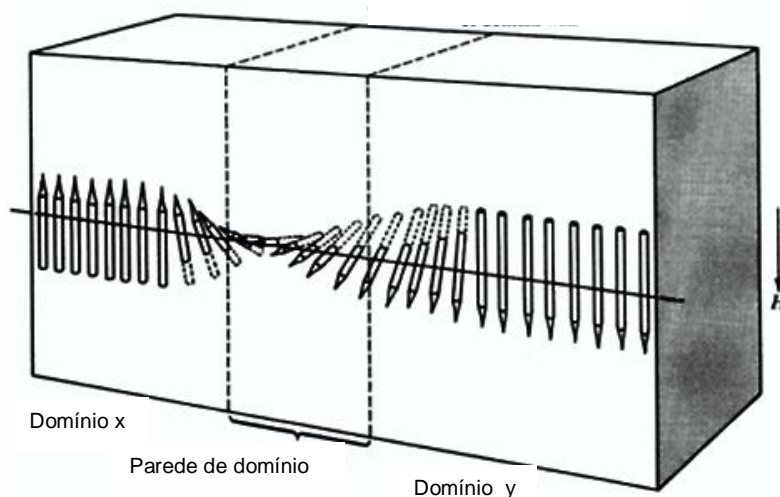
As ferritas cúbicas são ferrimagnéticas a temperatura ambiente, ou seja, exibem magnetização espontânea, assim como os materiais ferromagnéticos. A diferença entre eles encontra-se na origem das interações dos momentos magnéticos (CALLISTER, 2002).

É sabido que os momentos magnéticos atômicos estão livres para girar. O aumento de temperatura favorece a agitação atômica e tende a tornar aleatória as direções dos momentos alinhados, ocasionando assim a redução da magnetização

do sistema. A temperatura que proporciona magnetização nula ao material é chamada Temperatura de Curie (T_c), acima dessa temperatura as forças de pareamento de *spin* são completamente destruídas e os materiais ferrimagnéticos e ferromagnéticos tornam-se paramagnéticos (GETZLAFF, 2008, p. 62). Em função disso, uma temperatura de Curie elevada é característica bastante requerida para as ferritas cúbicas (SOMIYA *et al.*, 2003, p. 189).

Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos em temperaturas inferiores a T_c apresentam regiões onde todos os momentos de dipolo magnéticos encontram-se alinhados na mesma direção, essas regiões são denominadas domínios magnéticos (Figura 3.3); cada um desses domínios encontra-se magnetizado até a sua magnetização de saturação. Os domínios adjacentes são separados por uma região de transição magnética, denominada parede de domínio (Figura 3.3).

Figura 3.3 — Esquema de duas regiões de magnetização uniformes de sentidos opostos, separadas por uma parede de domínio de 180° .



Fonte: Adaptado de SMART; MOORE, 2005, p. 374.

Uma amostra policristalina macroscópica apresenta um grande número de domínios magnéticos, cada um deles com uma orientação específica; a magnitude do campo M da amostra é dada pela soma vetorial das magnetizações de todos os domínios. Quando a amostra não está magnetizada tem-se uma magnetização total nula.

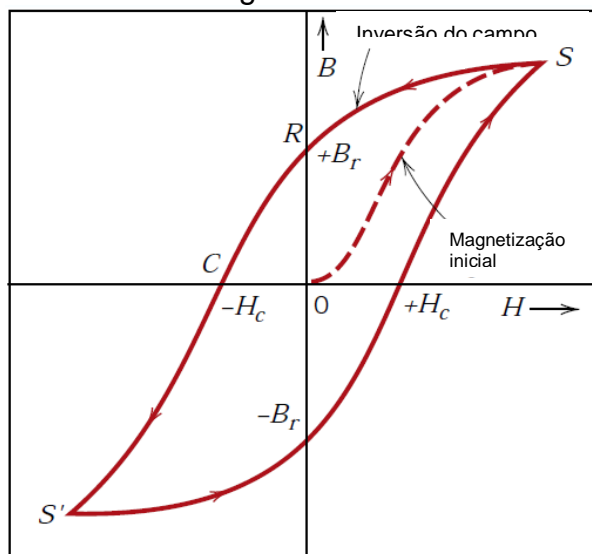
As curvas de magnetização (M) versus o campo magnético externo ou aplicado (H) (Figura 3.4), proporcionam informações sobre a magnetização de saturação (M_s ou S), a magnetização remanente (M_r ou B_r), a magnetização residual sem campo aplicado, sobre a coercividade do material (H_c) e qual o campo externo necessário para reduzir a magnetização a zero (MENEZES, 2010).

Um material submetido a um campo magnético (H) externo exibe uma curva de magnetização que tem início na origem, à medida que o campo é aumentado, os momentos magnéticos do material tendem a alinhar-se no sentido do campo aplicado, os domínios mudam de forma e tamanho à medida que as paredes de domínio se deslocam, isso ocorre até que todos os momentos magnéticos estejam praticamente alinhados com campo aplicado (H). Nessa situação tem-se a magnetização máxima, chamada de saturação magnética (M_s), esse ponto é chamado ponto de saturação (S).

Atingido o ponto de saturação inverte-se a direção do campo aplicado e observa-se que a curva não retorna seguindo o trajeto original; produzindo um efeito chamado Histerese, de modo que a magnetização (M) se defasa em relação ao campo magnético aplicado (H). Em função dessa defasagem mesmo quando o campo aplicado assume valor zero tem-se uma magnetização residual, chamada de remanência (M_r), isso indica que o material continua magnetizado mesmo na ausência de um campo externo (CALLISTER, 2002, p. 470).

Para reduzir a magnetização no interior da amostra a zero é preciso aplicar um campo magnético na direção oposta à do campo originalmente aplicado, cuja magnitude é dada por H_c , denominado de coercividade ou força coercitiva. A continuidade desse campo aplicado invertido resulta na saturação no sentido oposto. Para completar a curva mais uma inversão de direção no campo aplicado é realizada e o campo é assim mantido até que o primeiro ponto de saturação seja atingido.

Figura 3.4 — Curva de magnetização (M ou B) em função do campo magnético aplicado (H) para um material ferromagnético.¹



Fonte: CALLISTER, 2002, p. 470.

A área no interior do ciclo de histerese, para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, representa a perda de energia magnética por unidade de volume do material, essa energia é dissipada pela amostra na forma calor (CALLISTER, 2002, p. 471).

Materiais magnéticos moles são os que apresentam baixa perda de energia, logo a área no interior do ciclo de histerese deve ser pequena; esses materiais apresentam elevada permeabilidade inicial e baixa coercividade. O campo magnético necessário para a magnetização (saturação) e desmagnetização desses materiais é relativamente pequeno. Esses fatores influenciam diretamente na aplicabilidade desses materiais. As ferritas cúbicas são magneticamente moles com exceção da ferrita de cobalto que é magneticamente dura (CULLITY; GRAHAM, 2009, p.175).

¹ O material ferromagnético da curva está sujeito a saturação (S e S'). O ciclo de histerese está representado pela curva contínua, a curva tracejada indica a magnetização inicial. A remanência (M_r ou B_r) e a força coercitiva (H_c) também são evidenciadas.

Os materiais magnéticos duros são utilizados em ímãs permanentes, eles apresentam alta resistência à desmagnetização. No ciclo de histerese a coercividade e a remanência são elevados, apresentam ainda baixa permeabilidade inicial e grandes perdas de energia, evidenciada por grandes áreas no interior do ciclo de histerese. A tabela 3.2 apresenta parâmetros estruturais e propriedades magnéticas de algumas ferritas puras.

Tabela 3.2 — Propriedades intrínsecas de várias ferritas puras e do ferro metálico

| Substância | Parâmetro de rede a , nm | Densidade g/cm ³ | 0K | | 20°C | | T_c , °C |
|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|------------|
| | | | M_0 emu/g | M_0 , emu/cm ³ | M_s emu/g | M_s , emu/cm ³ | |
| MnO·Fe ₂ O ₃ | 0.85 | 5.00 | 112 | 560 | 80 | 400 | 300 |
| FeO·Fe ₂ O ₃ | 0.839 | 5.24 | 98 | 510 | 92 | 480 | 585 |
| CoO·Fe ₂ O ₃ | 0.838 | 5.29 | 90 | 475 | 80 | 425 | 520 |
| NiO·Fe ₂ O ₃ | 0.834 | 5.38 | 56 | 300 | 50 | 270 | 585 |
| CuO·Fe ₂ O ₃ | 0.837 ^a | 5.41 | 30 | 160 | 25 | 135 | 455 |
| MgO·Fe ₂ O ₃ | 0.836 | 4.52 | 31 | 140 | 27 | 120 | 440 |
| BaO·6Fe ₂ O ₃ | $a = 0.588$ $c = 2.32$ | 5.28 | 100 | 530 | 72 | 380 | 450 |
| Fe | 0.287 | 7.87 | 222 | 1747 | 218 | 1714 | 770 |

^a cúbica quando aquecida acima de 760°C. Se resfriado lentamente torna-se tetragonal, com $a = 0,822$ and $c = 0,870$ nm.

M_s = magnetização de saturação (20°C); M_0 = magnetização de saturação (0K); T_c = Temperatura de Curie.

Fonte: Adaptado SMIT, WIJN *apud* CULLITY, GRAHAM, 2009, p. 183.

3.2.1 Superparamagnetismo em Ferritas

O estudo de superparamagnetismo inicia-se considerando que os momentos magnéticos atômicos no interior de uma partícula se movam coerentemente, representados pelo vetor clássico de magnitude $\mu = \mu_{\text{ato}}N$, sendo μ_{ato} momento magnético atômico e N é o número de átomos magnéticos da partícula; de modo que o momento magnético de cada partícula pode ser milhares de magnetons de Bohr. Esse fato aliado a analogia com o sistema paramagnético motivou a nomenclatura superparamagnetismo (BEAN; LIVINGSTON, 1959 *apud* SOARES, 2004, p. 10).

Cada uma das partículas tem um tempo de relaxação característico, que é o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio para outro (KNOBEL, 2000, p. 389).

O tempo de relaxação (t) é determinado pela equação 3.2 (SOARES, 2004, p. 14, **negrito nosso**):

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{t_0} \exp^{\frac{-KV}{k_B T}} \quad 3.2$$

onde: $1/t_0$ é um fator de frequência relacionado com as tentativas de saltos (da ordem de 10^{10} Hz) e $\exp^{\frac{-KV}{k_B T}}$ é chamado fator de Boltzmann, sendo K a constante de anisotropia da partícula, V é o volume da partícula; k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura; o produto KV é definido como a barreira de energia que separa dois estados de equilíbrio.

- Quando $k_B T \gg KV$ (altas temperaturas ou pequenos volumes), o tempo de relaxação (t) tende a ser muito menor que o tempo de uma medida (t_m), nessa situação a partícula se encontra no estado superparamagnético;
- Quando $k_B T \ll KV$, t pode ser muito maior que o t_m , nesse caso a magnetização da partícula mantém-se bloqueada no mesmo mínimo local de energia (KNOBEL, 2000, p. 388);

Soares (2004, p. 15) define volume crítico (V_c) considerando uma temperatura T constante (temperatura ambiente T_0), e para um $t_m = 100$ segundos (tempo aproximado de uma medida magnética convencional), conforme equação 3.3:

$$V_c = \frac{25k_B T}{K} \quad 3.3$$

Observa-se que o volume crítico é diretamente proporcional à temperatura (equação 3.3). Knobel (2000, p. 389) afirma que havendo uma distribuição de partículas com diferentes tamanhos, em temperaturas mais elevadas um maior número de partículas exibirá superparamagnetismo.

Alguns autores trabalham com a definição de um tamanho crítico (t_c), como sendo o tamanho máximo abaixo do qual a partícula exibe comportamento superparamagnético (ARELARO, 2008, p.3; TEIXEIRA, 2007, p. 32).

Retomando a equação 3.2, mantendo tempo de medida ($t_m = 100$ s) e assumindo o volume V constante, pode-se definir a temperatura de bloqueio (T_B), que é a temperatura que separa o regime superparamagnético do regime bloqueado.

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad 3.4$$

Pode-se notar que a temperatura de bloqueio (T_B) é diretamente proporcional ao volume das partículas e a sua constante de anisotropia, nesse caso partículas maiores serão superparamagnéticas em temperaturas mais elevadas (KNOBEL, *loc. cit.*).

Arelaro (2008, p. 5) afirma que medidas de magnetização em campo constante (DC) apresentam t_m da ordem de 10^2 s, e para as medidas de espectroscopia Mossbauer com ^{57}Fe , o tempo característico de medida é de 10^{-8} s; conseqüentemente a T_B obtida por espectroscopia Mossbauer é cerca de 6 vezes maior que a T_B das medidas de magnetização (DC).

3.3 Ferrita de Níquel

A ferrita de Níquel (NiFe_2O_4) é um dos mais importantes materiais magnéticos mole, com estrutura espinélio inverso, apresenta ferrimagnetismo devido a rotação antiparalela dos íons Fe^{3+} do sítio tetraédrico e dos íons Ni^{2+} dos sítios octaédricos (PATANGE, 2010, p. 722). A distribuição dos íons metálicos nos sítios influencia nas propriedades magnéticas, elétricas, ópticas do material. Essa distribuição é determinada pela relação tamanho dos interstícios e raio atômico dos íons, configuração eletrônica, energia eletrostática do sistema, que por sua vez depende do método de síntese, da temperatura de calcinação, do tamanho de cristalito ou grão (ARELADO, 2008, p. 13).

Diversos estudos apresentam diferentes métodos de síntese de NiFe_2O_4 e sugerem várias aplicações para esse nanomaterial. Chkoundali *et al.* (2004) produziram ferrita de níquel superparamagnéticas ($D = 4,4\text{nm}$) aplicando o método hidrólise forçada e destacaram as potencialidades desse material para possíveis aplicações tecnológicas. Nanocristais de ferrita de níquel foram produzidos por Naseri *et al.* (2011) usando um método térmico para controlar o crescimento do nanomaterial.

Siddique e Butt (2010) estudaram o efeito do tamanho de cristalito no grau de inversão de algumas ferritas (CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4), aplicando a espectroscopia Mössbauer, sobre a NiFe_2O_4 os autores concluíram que ela assume uma configuração mista, atribuíram isso a permanência de alguns íons de níquel em sítios tetraédricos.

Ahlawat *et al.* (2011) produziram ferrita de níquel usando método sol-gel de auto-combustão, obtiveram amostra superparamagnética com tamanho de cristalito de 9nm, esse tamanho foi calculado a partir do gráfico de Williamson-Hall. Nanoestruturas de ferrita de níquel indicadas para aplicação em catálise foram preparadas por reação de combustão por Costa *et al.* (2006). Usando a técnica de coprecipitação Benrabaa *et al.* (2012) também produziram NiFe_2O_4 com boas propriedades catalíticas.

Nanopartículas magnéticas apresentam grande potencial de aplicação na área biomédica, seja na busca por diagnósticos mais precisos onde nanopartículas estão sendo investigadas para aplicação como agente de contraste em exame de

ressonância magnética (PANKHURST, 2003; FENG *et al.*, 2008), no tratamento de doenças oncológicas usando a técnica de hipertermia (ZHANG, GU, WANG, 2007), e na administração controlada de fármacos (SUN, LEE, ZHANG, 2008). Considerando essa última aplicação pode-se citar o estudo desenvolvido por uma equipe de pesquisadores que sintetizaram NiFe_2O_4 usando a técnica de micela reversa. Essas partículas, analisadas por microscopia eletrônica de transmissão, apresentaram uma geometria esférica e tamanhos de 5-8nm. O material foi funcionalizado com polímero formando uma cobertura com 2-3nm de espessura, na sequência conjugaram a nanopartícula já funcionalizada com um medicamento anti-cancerígeno; esse nanomaterial apresentou características superparamagnéticas; o estudo concluiu que essa nanoestrutura apresentava características necessárias para ser usado como carreador de fármaco (RANA *et al.*, 2007).

Muitas aplicações biomédicas requerem propriedades específicas como biocompatibilidade (TOMITAKA *et al.*, 2009), toxicidade conhecida (LOVE *et al.*, 2012), superparamagnetismo (MEZA, HAFELI, 1997), esta última propriedade só é observada em nanopartículas magnéticas, especialmente aquelas com tamanho reduzido, menor que o tamanho crítico (t_c). Na literatura, o superparamagnetismo da NiFe_2O_4 acontece em nanopartículas com tamanhos até 8 ou 9nm (MALIK, 2010; LI *et al.* 2000).

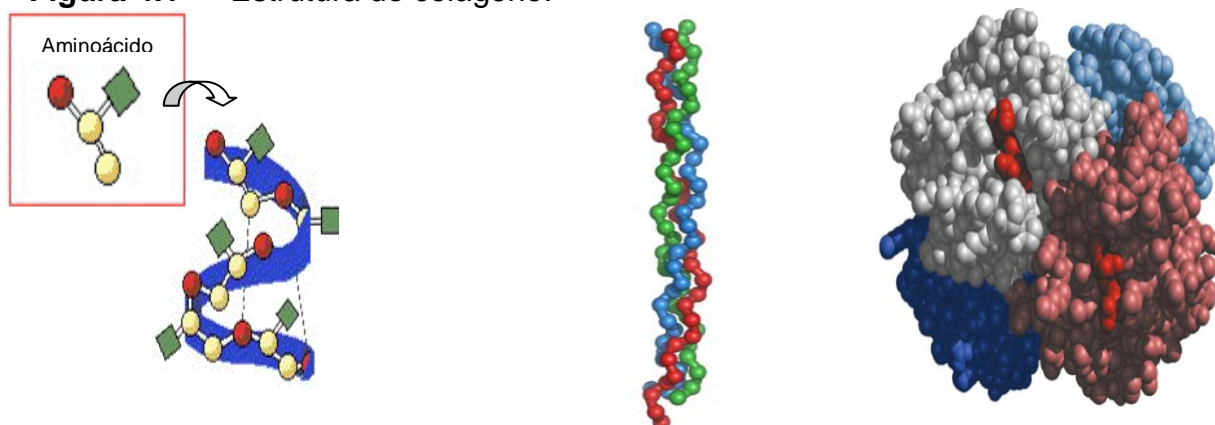
4. A Síntese

4.1 A Gelatina

O colágeno é a matéria-prima que origina a gelatina. Prestes (2013) define gelatina como colágeno parcialmente hidrolisado. O colágeno natural é a escleroproteína mais importante no organismo dos animais, que consiste em uma cadeia de aproximadamente 1.050 aminoácidos. Aminoácidos são compostos orgânicos formados por ligações cruzadas entre os grupos amina ou carboxílicos terminais e as cadeias peptídicas. Quando o peso molecular dessa estrutura é elevado, pode-se considerar uma cadeia polimérica de aminoácidos.

Três cadeias de aminoácidos torcidas e enroladas entre si formam as triplas hélices, o emaranhado de triplas hélices origina uma rede tridimensional de colágeno (FIGURA 4.1), principal constituinte do tecido conectivo de peles e ossos (GELITA[®], 2013). A conversão do colágeno em gelatina requer a quebra de ligações de hidrogênio que estabilizam a tripla hélice, determinando assim a configuração ao acaso da gelatina (PRESTES, 2013).

Figura 4.1 — Estrutura do colágeno.



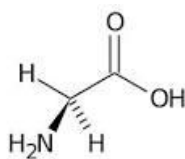
Fonte: Gelita[®] (2004).²

Vários aminoácidos compõem o colágeno, sendo o maior percentual de glicina (27%); a hidroxiprolina e a hidroxilisina são aminoácidos exclusivos da escleroproteína (FIGURA 4.2).

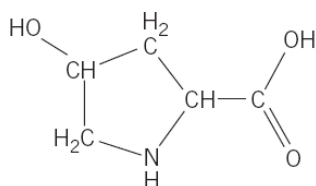
² Gelita[®]. Disponível em: <www.gelita.com.br>. Acesso em: 23 setembro 2004.

Figura 4.2 — Alguns dos aminoácidos que compõem o colágeno.

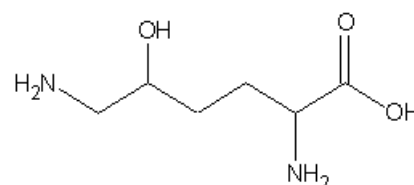
Glicina (Gly - G)



Hidroxirolina (Hypro)



Hidroxisilina



Fonte: Lookfordiagnosis (2013)³.

O colágeno após a extração é submetido a um tratamento químico, ácido ou alcalino, resultando na formação da gelatina tipo A ou tipo B, respectivamente. Segundo Prestes (2013, p.70), a gelatina tipo B é considerada de melhor qualidade por apresentar uma distribuição de massa molar próxima de 100kDa e cadeias ligeiramente ramificadas. Nesse trabalho foi utilizada gelatina tipo B, cujo colágeno é extraído dos ossos ou pele bovina, fornecida pelo grupo Gelita[®] do Brasil, sob marca Sargel[®]. A figura 4.3 apresenta a distribuição de aminoácidos na gelatina tipo A e B.

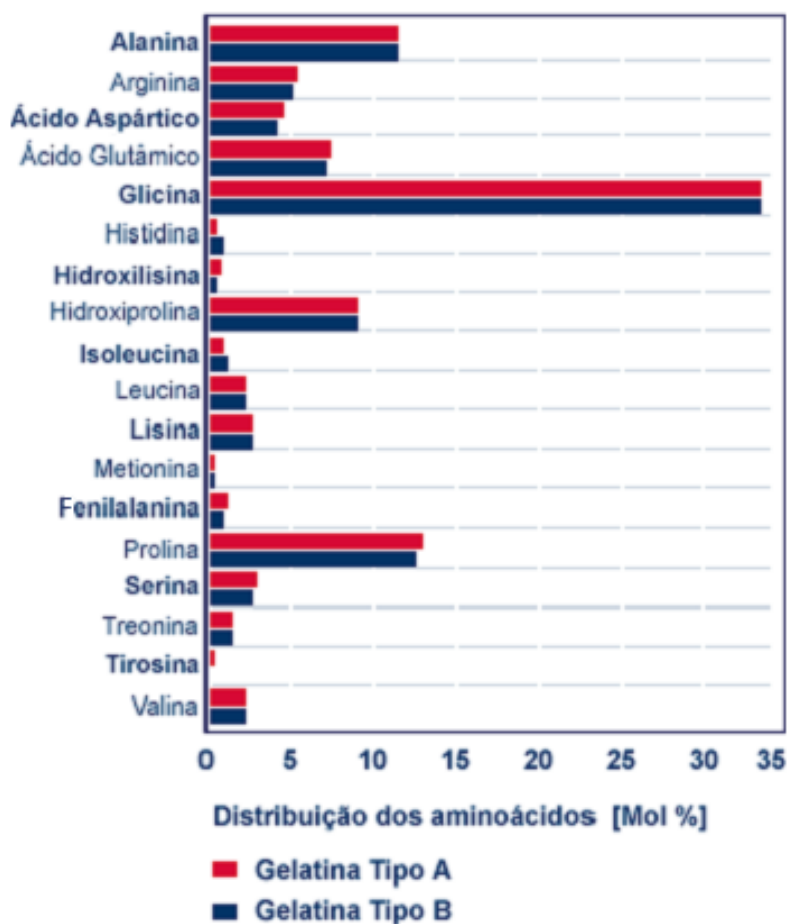
Quanto à composição a gelatina é essencialmente: 84 – 90% de proteína, 8 – 12% de água e 2 – 4% de sais minerais; advém desse grande percentual de proteína a denominação protéica dada ao método de síntese. Uma característica essencial da gelatina é a capacidade de formar géis reversíveis induzidos pela redução de temperatura que são estabilizados por ligações de hidrogênio (PRESTES, 2013).

³ Disponível em: <http://www.lookfordiagnosis.com/mesh_info.php?term=glicina&lang=3>. Acesso em: 23 julho 2014.

Disponível em: <http://www.lookfordiagnosis.com/mesh_info.php?term=Hidroxirolina&lang=3>. Acesso em: 23 julho 2014.

Disponível em: <http://www.lookfordiagnosis.com/mesh_info.php?term=Hidroxisilina&lang=3>. Acesso em: 23 julho 2014.

Figura 4.3 — Distribuição de aminoácidos das gelatinas tipo A e B.



Fonte: (GELITA[®], 2006 apud MEDEIROS, 2007, p.18)

A gelatina apresenta propriedades multifuncionais, o que resulta em uma diversidade de aplicações, que vai desde a indústria de alimentos, cosméticos, fármacos (ROMAN; SGARBIERI, 2007), em fotografias, na restauração de obras de arte⁴, investigação de crimes⁵, em esponja cirúrgica⁶, pássaros de gelatina usados em testes de colisão com aeronaves⁷. Estudos comprovaram que a gelatina possui efeito preventivo e regenerador para ossos, cartilagem, tendões e ligamentos (ROUSSELOT, 2011).

⁴ Disponível em: <<http://www.gelita.com/node/488?format=colorbox>>. Acesso em: 25 julho 2014.

⁵ Disponível em: <<http://www.gelita.com/de/node/256?format=colorbox>>. Acesso em: 25 julho 2014.

⁶ Disponível em: <<http://www.gelita.com/node/523?format=colorbox>>. Acesso em: 25 julho 2014.

⁷ Disponível em: <<http://www.gelita.com/pt/node/1010?format=colorbox>>. Acesso em: 25 julho 2014.

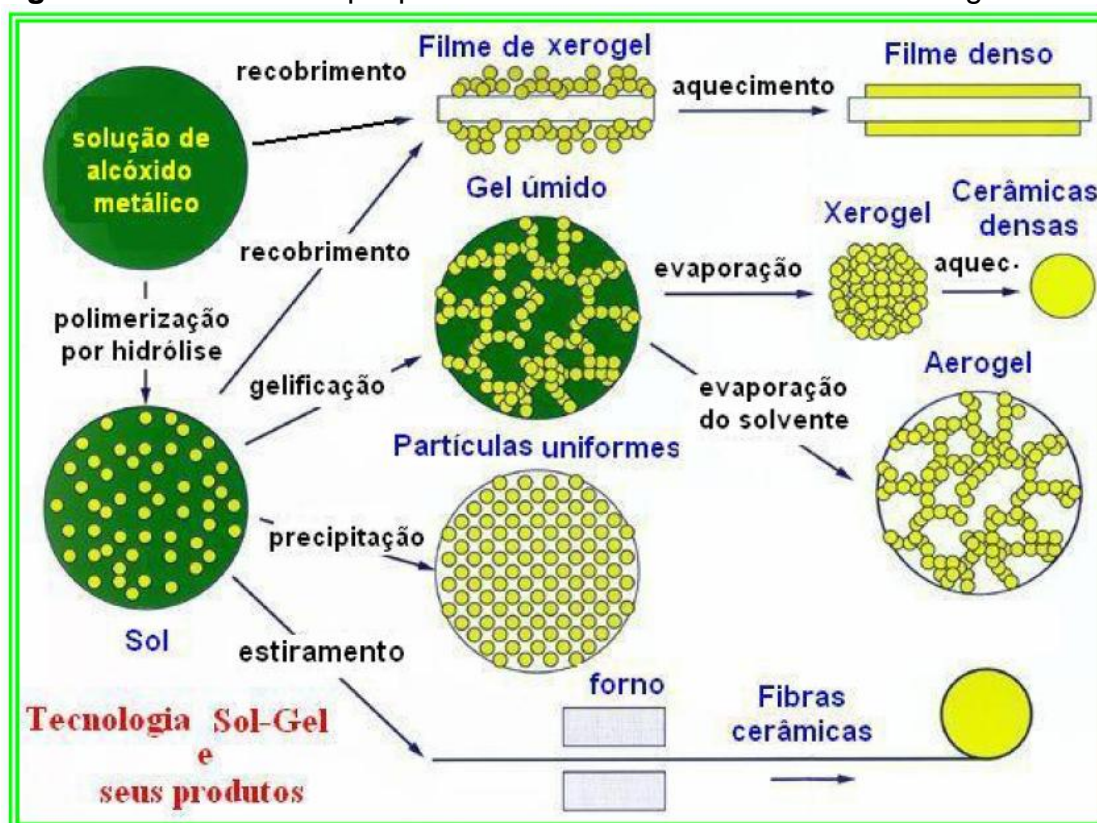
4.2 O Método Sol-Gel Protéico.

Além das potencialidades apresentadas, a gelatina suscitou interesse científico por apresentar uma longa cadeia de proteínas. Sínteses de NiMn_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiO , Cr_2O_3 , NiO foram desenvolvidas tendo a gelatina como agente de polimerização (ALMEIDA, 2008; GONÇALVES, 2011; MAIA, 2005; MEDEIROS, 2007; MENESES, 2007; NOGUEIRA, 2005). Estudos usando outras fontes protéicas, como a água de coco também foram desenvolvidos (PAIVA, 2009; SILVA, MACEDO, 2010).

O método sol-gel protéico é uma variação do método sol-gel, ambos são considerados métodos químicos de síntese. A fase *sol* é a suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido e a fase *gel* é uma estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas que imobilizam a fase líquida em seus interstícios (BRINKER, SCHERRER, p. 746, 1990, grifo do autor). Os autores afirmam que o processo sol-gel baseia-se na transição de um sistema em solução coloidal para um sistema em gelificação, onde os precursores para a preparação do coloide são soluções aquosas de cátions metálicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos.

O método sol-gel possibilita a obtenção de cerâmicas nanoparticuladas (LARUMBE, 2012; CHEN, HE, 2001). Aplicando o método sol-gel protéico foram sintetizados filmes (MENEZES, MACEDO, JUNIOR, 2005), pigmentos (SILVA E MACEDO, 2010), nanocompósitos (HUANG, CHEN, 2004), as etapas da formação de alguns produtos do método são apresentados na Figura 4.4. Especificamente, no método sol-gel protéico aplicado nesse trabalho foram utilizados como precursor inorgânico soluções aquosas de sais metálicos e como precursor orgânico a solução protéica (ALMEIDA, 2008; PAIVA, 2009; SILVA E MACEDO, 2010) . Essa última solução geralmente é de baixo custo o que reduz o investimento na pesquisa, sendo essa uma das vantagens do método.

Figura 4.4 — Produtos que podem ser formados com o método sol-gel.

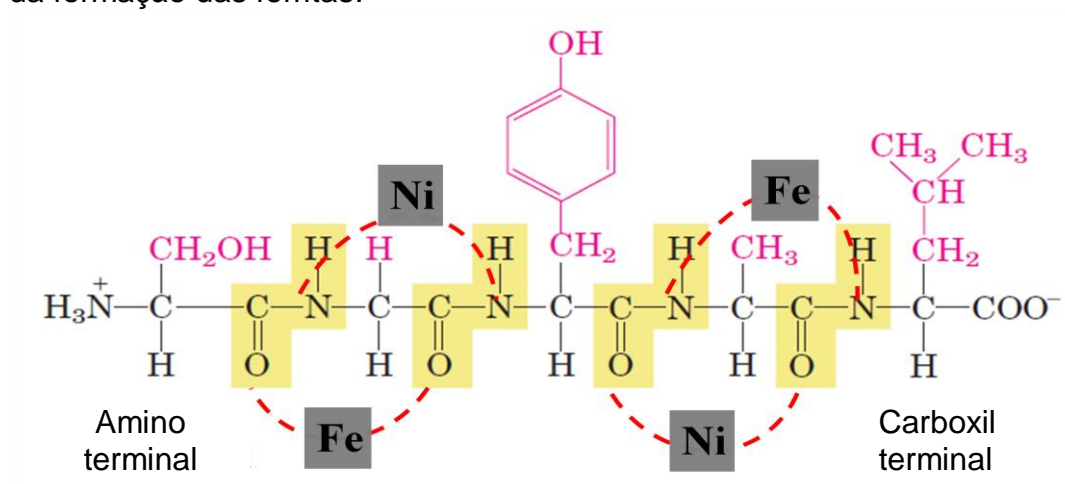


Fonte: Adaptado de Chemat (2013)⁸.

O método sol-gel protéico utiliza a cadeia polimérica da água do coco ou da gelatina como ligante dos íons metálicos (PAIVA, 2009). A Figura 4.5 apresenta uma proposta para complexação dos metais de Níquel e Ferro nos elétrons livres do sistema, disponíveis no oxigênio, nitrogênio, em alguns heteroátomos da cadeia carbônica, entre outros; mas vale ressaltar que nessa proposta os aminoácidos apresentados podem ser substituídos por outros aminoácidos da composição da gelatina, listados na Figura 4.3. Nesse contexto, pode-se considerar que a estrutura da gelatina quela os metais, de modo que esses metais ficam espaçados entre si e distribuídos ao longo da cadeia protéica.

⁸ Disponível em: <<http://www.chemat.com/chemattechnology/SolGel.aspx>>. Acesso em: 26 jul 2014.

Figura 4.5 — Demonstrativo da fixação dos metais nas ligações peptídicas, quando da formação das ferritas.



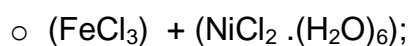
Fonte: Autoria própria (2013).

4.3 A Rota de Síntese

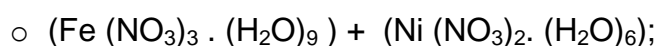
4.3.1– Considerações iniciais

Inicialmente foi feito o balanceamento estequiométrico dos sais metálicos⁹, visando a obtenção da Ferrita de Níquel (NiFe₂O₄), considerando como precursores inorgânicos a seguinte combinação de cloretos ou nitratos:

- Combinação 01: Sais de cloreto de ferro com cloreto de níquel hexahidratado;



- Combinação 02: Sais de nitrato de ferro nonahidratado com nitrato de níquel hexahidratado;



Considerando a combinação de cloretos (combinação 01), a análise estequiométrica determinou que não seria indicada essa associação, uma vez que

⁹ Todos os sais metálicos utilizados são P.A. com teor mínimo 97%.

para produzir NiFe_2O_4 restaria um produto de difícil eliminação ($\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_8$). Então para usar os reagentes de cloretos optou-se por adicionar ao processo hidróxido de sódio (NaOH), esse acréscimo torna possível a obtenção de um mol de ferrita de níquel e tendo como subprodutos do balanceamento dez moléculas de água (H_2O) e oito mols de cloreto de sódio (NaCl); o que indica ser essa uma combinação que teoricamente possibilita a obtenção da NiFe_2O_4 .

Considerando a combinação de nitratos (combinação 02), a análise estequiométrica indicou a possibilidade de obtenção da ferrita de níquel tendo como subprodutos vinte e quatro (24) moléculas de água (H_2O) e quatro (04) mols de pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5).

Além do balanceamento estequiométrico dos sais, outro fator considerado no início da pesquisa foi a incerteza da fórmula química da gelatina, tem-se conhecimento da distribuição de aminoácidos (FIGURA 4.3) desse composto mas não se pode afirmar exatamente a formulação química. Em função disso, a gelatina foi incorporada no processo de síntese por meio da relação mássica, sendo a massa de gelatina utilizada na síntese 50% da massa do sal (Níquel ou Ferro).

Esse percentual de gelatina usado foi confirmado com a síntese e caracterização de algumas amostras, chamada série gelatina, que foi desenvolvida variando os percentuais de massa da gelatina em relação ao sal, sendo considerados 25%, 50%, 75% e 100% os percentuais estudados de gelatina. O resultado dessa síntese comprovou que 50% em massa de gelatina em relação à massa do sal metálico proporcionou os melhores resultados, considerando o tamanho da ferrita e sua pureza, para obtenção da ferrita de níquel.

Uma vez definida a relação de gelatina:sal de 1:2, foram sintetizadas amostras usando a combinação 01 (cloretos) com adição de NaOH e a combinação 02 (nitratos); pode-se observar que a série que usou NaOH não apresentou fase esponjosa durante a secagem à $100^\circ\text{C}/24\text{h}$, e as amostras sem adição de NaOH apresentaram estado esponjoso “puff” durante a secagem. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X e indicaram que os sais de nitratos favoreceram a obtenção de amostras puras de NiFe_2O_4 . A combinação de cloretos formou a ferrita mas sempre com ocorrência de uma fase secundária. Com base nessa constatação, no presente estudo, foram escolhidos sais de nitrato (combinação 02) como sendo os reagentes mais indicados para a obtenção da ferrita de níquel.

4.3.2 – Etapas do processo

Para a obtenção de um grama (1g) de Ferrita de Níquel foram utilizados:

- 3,447 gramas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$ (Sigma-Aldrich);
- 1,241 gramas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (Sigma-Aldrich);

O processo de síntese se inicia com a dissolução do pó de gelatina em água destilada, sob agitação constante e aquecimento de aproximadamente 40°C; esse aquecimento ajuda a desestabilizar as ligações de hidrogênio da gelatina, o que causa o desenovelamento da estrutura do colágeno (MENESES, 2007, p. 13), constituindo a primeira suspensão coloidal do processo. Na sequência são preparadas as soluções de metais (15 ml); os sais metálicos são adicionados a água destilada (15ml), separadamente, também sob agitação e aquecimento de 40°C. Nessas mesmas condições, as soluções com metais de Níquel e Ferro são adicionadas as suspensões coloidais de gelatina, resultando em suspensões coloidais de Ferro e Níquel, nessa etapa inicia-se a complexação dos metais nos elétrons livres da cadeia da gelatina. A última etapa da preparação de amostra é a adição da suspensão de Ferro à suspensão de Níquel, possivelmente completando a complexação dos metais na cadeia gelatinosa. Acredita-se que com essa complexação os metais ficam separados ao longo da cadeia carbônica.

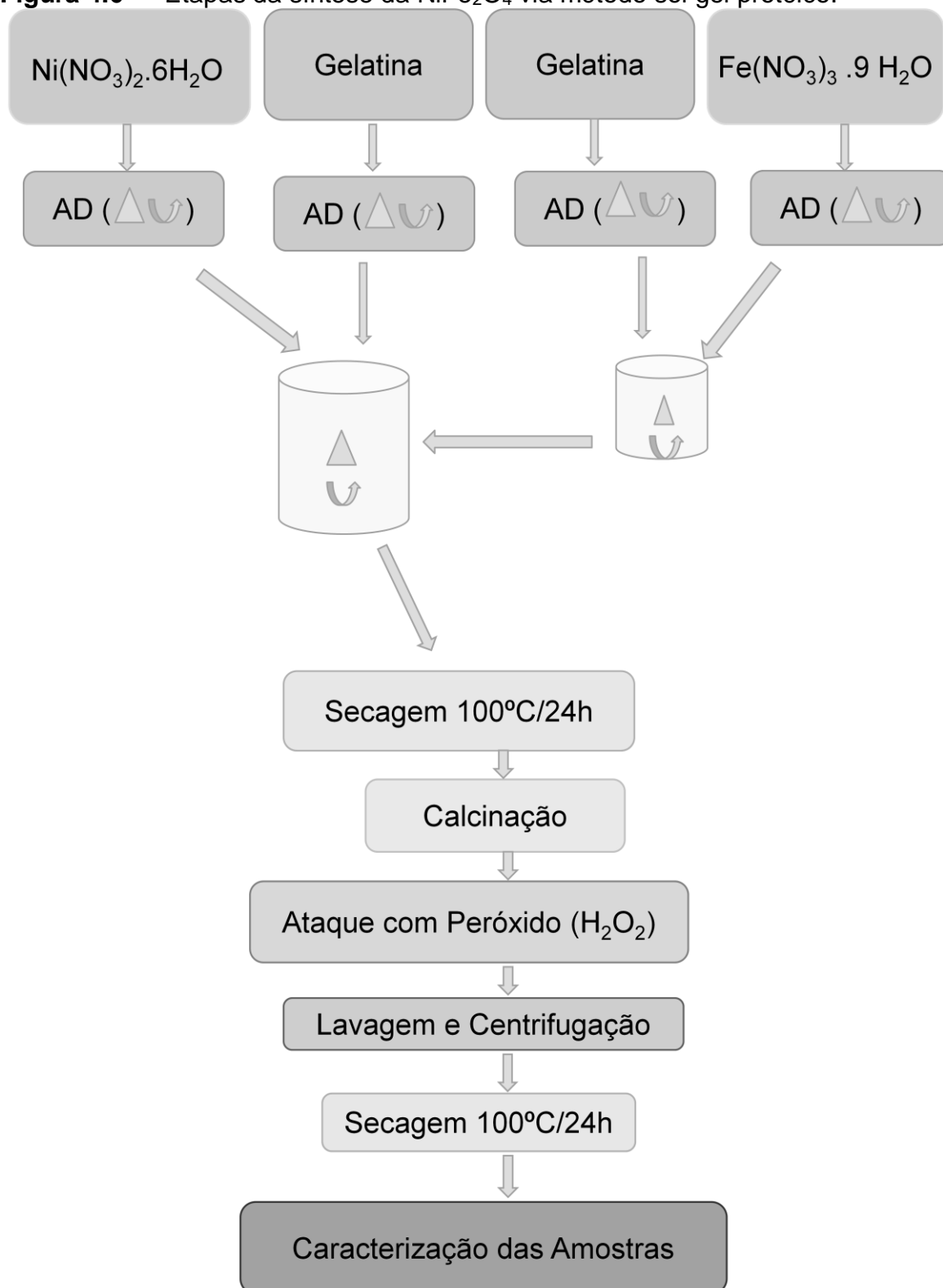
A suspensão de metais é então colocada na estufa com temperatura de aproximadamente 100°C por 24 horas, visando a remoção da água; durante a secagem ocorreu a expansão da amostra (*puff*), o produto da secagem foi um pó de coloração marrom (resina). A resina foi dividida em várias partes, uma parte foi submetida à análise termogravimétrica (TG/DTA) e oxidação a temperatura programada (OTP), e as demais partes foram calcinadas com variação de temperatura e tempo. As amostras com variação de temperatura foram calcinadas por 4 horas, em forno rotativo, nas temperaturas de 250°C, 300°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C e as amostras com variação de tempo foram calcinadas à 400°C por 2, 3, e 4 horas.

Após a calcinação as amostras assumiram coloração mais escurecida (preta); na sequência as amostras foram tratadas quimicamente com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Nogueira (2010, p.29) afirma que o H_2O_2 possibilita a degradação

de matéria orgânica. Essa degradação consiste na retirada do carbono, que acontece quando o carbono presente na matéria orgânica liga-se com o oxigênio do peróxido, essa reação é exotérmica, e resulta na formação de CO_2 e H_2O , os quais são facilmente eliminados (MEDEIROS, 2007, p.41). Nesse sentido, o peróxido (5ml) foi incorporado ao processo visando à eliminação da matéria orgânica residual nas amostras calcinadas, principalmente as calcinadas em temperaturas até 300°C . Ficou observado que quanto menor a temperatura de calcinação maior a reação exotérmica apresentada quando da adição do H_2O_2 , isso ocorre devido à degradação da matéria orgânica, ratificando Medeiros (2007) e Nogueira (2010). A remoção do excesso de H_2O_2 foi feita por meio da lavagem da amostra com água destilada em centrífuga de tubos (Quimis) operando com 2000 Rpm.

Na continuidade as amostras foram secas à 100°C por 24h em estufa de esterilização (Tecnal TE 393-2) e foram analisadas com as seguintes técnicas de caracterização: Espectroscopia de Infravermelho, Difração de Raios X, Isotermas de Adsorção de Nitrogênio (Brunauer-Emmet-Teller – B.E.T), Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão, espectroscopia Mössbauer, Medidas Magnéticas e Teste de toxicidade. O roteiro de síntese da ferrita de níquel encontra-se Figura 4.6.

Figura 4.6 — Etapas da síntese da NiFe_2O_4 via método sol gel protéico.



Legenda:

AD = Água destilada ; ▲ = Aquecimento à 40°C; U = Agitação

Fonte: Autoria própria (2013)

5. Técnicas de Caracterização

5.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A termogravimetria (TG) é uma técnica que permite medir variações na massa de uma amostra quando da variação programada de temperatura. A variação de massa que em geral é perda, raramente ganho de massa; pode-se concluir sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição dos compostos intermediários e do resíduo (IONASHIRO, 2004, p. 13).

Condições experimentais como taxa de aquecimento e o tipo de atmosfera do forno (oxigênio, nitrogênio, etc.), geometria do porta amostra e do forno podem influenciar no aspecto da curva de TG. As características da amostra, como quantidade de amostra, liberação de gases, calor da reação, também podem alterar a forma da curva.

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, quando ambos são submetidos a variação de temperatura em um forno; nesse processo são registrados a diferença entre a temperatura da referência e a temperatura da amostra designando o termo diferencial para a técnica. Essa análise possibilita acompanhar alterações físicas ou químicas da amostra, como transições de fase, reações de desidratação, de decomposição, óxido-redução, que sejam capazes de causar variações de calor (IONASHIRO, 2004, p. 44).

Em regra, transições de fase, desidratações, reduções e algumas decomposições produzem efeitos endotérmicos. Enquanto cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (*ibid.*).

Nesse trabalho a resina foi submetida à análise térmica (TG e DTA), em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10°C/min, em equipamento da Netzsch STA 409 PC/PG do Laboratório de análises térmicas do complexo de apoio à pesquisa – COMCAP da Universidade Estadual de Maringá. As técnicas foram aplicadas com objetivo de nortear a escolha das temperaturas de calcinação das amostras.

5.2 Oxidação a temperatura programada (OTP)

Essa técnica é mais conhecida na literatura pela sigla do inglês – TPO, a oxidação a temperatura programada consiste em aquecer controladamente uma amostra (resina) sob atmosfera oxidante; durante o aquecimento a amostra oxida alterando a composição química do material e conseqüentemente do gás produzido (CO e CO₂), podendo ocorrer também a vaporização de H₂O. A geração dos gases altera a condutividade térmica local, essa é captada por um circuito elétrico do equipamento gerando um sinal elétrico proporcional à quantidade de gás produzido.

O ensaio de oxidação à temperatura programada foi realizado em equipamento construído no laboratório de adsorção e catálise da UFC (Langmuir), com amplificação do sinal captado de 1000 vezes. Foi usada uma amostra com 9,4mg de resina em pó, com fluxo de 20mL/min de ar atmosférico seco e filtrado, a uma taxa de 10°C/min. O ensaio de OTP foi realizado com intuito de confirmar a temperatura de eliminação do CO e CO₂ da resina, identificando a provável temperatura de combustão da amostra. Essa informação aliada a análise termogravimétrica foi importante e decisiva na escolha das temperaturas de síntese da NiFe₂O₄.

5.3 Espectroscopia de Infravermelho

Essa técnica parte do princípio que as ligações químicas de um material apresentam frequências específicas de vibração, correspondentes as vibrações moleculares. A radiação de infravermelho encontra-se entre as regiões do visível e do micro-ondas, essa radiação quando absorvida converte-se em energia equivalente a vibração molecular; alguns grupos de átomos apresentam bandas de energia características (NASERI *et al.*, 2011, p. 83) que permitem identificar a presença de tais ligações na estrutura analisada, tais como Fe-O e Ni-O (PRABHAKARAN, HEMALATHA, 2011, 7073).

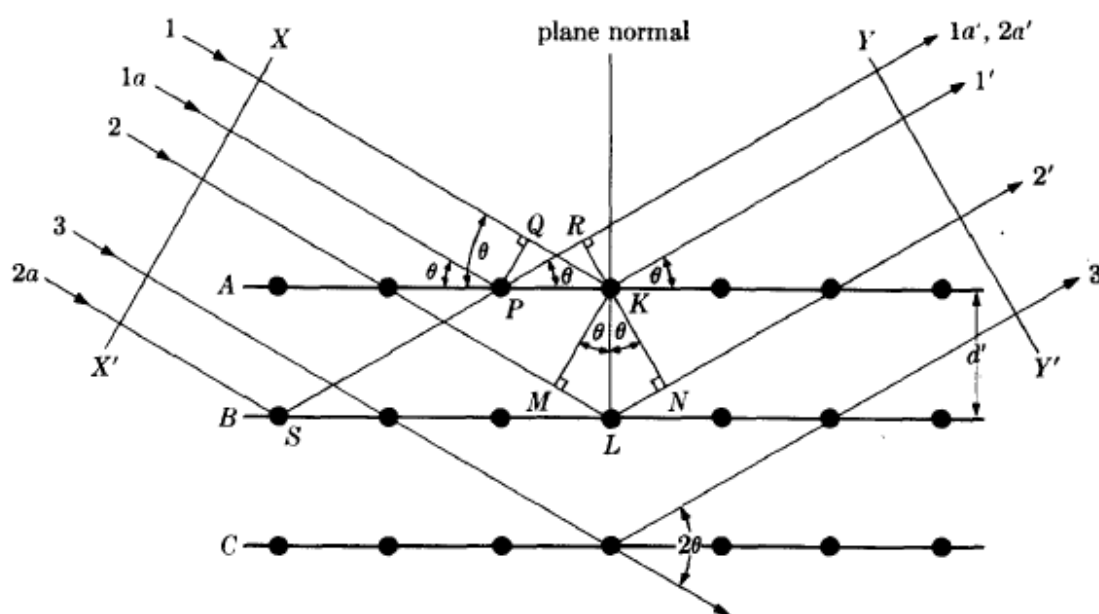
Os espectros de infravermelho foram obtidos com um espectrômetro FTLA 2000-102, ABR-BOMEM, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, sendo confeccionada pastilha com amostra de ferrita de níquel calcinada à 250°C e brometo de potássio (KBr).

5.4 Difração de Raios X (DRX) e Refinamento Estrutural

Uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais cristalinos é a difração de raios X. A interação dos raios X com os átomos da estrutura cristalina da amostra pode ou não resultar no fenômeno chamado de difração e o conjunto de picos que aparecem no difratograma são característicos para cada material.

Cullity (1978, p. 87) descreve a difração considerando um feixe monocromático, com determinado comprimento de onda (λ), que incide sobre um cristal constituído por planos paralelos (hkl) de átomos arranjados periodicamente no espaço, a um ângulo θ , conhecido como ângulo de Bragg; os elétrons do átomo desse cristal são excitados e vibram na mesma frequência dos raios X incidentes. Ocorre que o feixe difratado também formará com os planos do cristal um ângulo θ , conseqüentemente os feixes difratados irão sair paralelos (Figura 5.1). Para que as ondas difratadas interfiram construtivamente, é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelos os feixes ou ondas de raios X, em dois ou mais planos hkl, seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda; essa relação é conhecida como Lei de Bragg.

Figura 5.1 — Difração de raios X nos planos cristalográficos.



Fonte: CULLITY, 1978, p.84;

A Lei de Bragg que descreve essa interferência construtiva é representada pela Equação 5.1, que relaciona o ângulo de difração com a distância interplanar da estrutura cristalina.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta , \quad 5.1$$

onde: d_{hkl} é a distância interplanar de um plano (hkl) da estrutura cristalina, θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda do raio X incidente e n é um número inteiro.

A difração de raios X constitui-se uma eficiente ferramenta de caracterização de materiais, uma vez que a técnica apresenta detalhes da estrutura cristalina, quantifica as fases, determina o tamanho dos cristalitos e a microdeformação, entre outros.

5.4.1 Refinamento Estrutural

O método Rietveld (RIETVELD, 1967) é um método de análise estrutural para materiais cristalinos na forma de pó. Este método tem como principal objetivo refinar os parâmetros de uma estrutura cristalina a partir da difração de raios X. Os principais parâmetros refináveis na amostra são: parâmetros de rede ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$); posições atômicas (x, y, z); fator de ocupação; deslocamentos atômicos (Uiso).¹⁰

Além desses parâmetros estruturais listados, esse método fornece valores finais da largura a meia altura (FWHM) dos picos utilizados no cálculo da microestrutura (tamanho dos cristalitos e microdeformação), dos fatores de escala e densidade para cálculo da concentração das fases, parâmetros existentes no modelo pré-definido para determinar a orientação preferencial (textura), e dos parâmetros chamados instrumentais que dependem da geometria do difratômetro. O refinamento Rietveld está baseado na minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e a intensidade observada para cada ponto do padrão de difração (método matemático de Mínimos Quadrados).

¹⁰ Esse termo substituiu as vibrações térmicas, conforme recomendado pela União Internacional de Cristalografia.

5.4.2 Cálculo do tamanho de cristalito¹¹

Uma das formas utilizadas para determinar o tamanho dos cristalitos (D) para as direções cristalográficas $[hkl]$ foi utilizando a equação de Scherrer, determinada na equação 5.2 (AZZAROF, BUERGER, 1958, p. 254);

$$D_{hkl} = k\lambda / \beta \cos\theta, \quad 5.2$$

onde: λ é o comprimento de onda do raio X, k depende do arranjo experimental utilizado e da geometria da amostra (JAMES, 1962; ROSSMANITH, 2001), θ é o ângulo de difração, β é a largura a meia altura dos picos de difração (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) corrigido com o uso de um cristal padrão de Hexaborreto de lantânio - LaB₆ (SRM 660a - *National Institute of Standard Technology - NIST*), dado por:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad 5.3$$

Em que: β_{inst} é a largura instrumental extraída do padrão e β_{exp} é a largura experimental da amostra analisada.

A correção instrumental é necessária porque as condições experimentais da medida contribuem para o alargamento dos picos de difração, por exemplo a divergência do feixe, de modo que uma amostra padrão (LaB₆) com cristalitos grandes e homogêneos, é submetida a uma medida de difração, a qual permite conhecer e extrair o efeito causado pelo equipamento no alargamento dos picos de difração.

Nesse trabalho a constante k foi adotada cujo valor numérico igual a 1,0747, valor indicado para cristais esféricos com simetria cúbica (JAMES, 1962, p. 537); vale ressaltar que se o valor do k fosse igual a 1, o erro no cálculo do tamanho seria de aproximadamente 7,5%. A fonte de radiação utilizada na medida foi cobalto ($\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$).

¹¹ Segundo Waseda, Matsubara e Shinoda (2011, p. 123) - Cristalitos são cristais únicos e o conjunto formado por várias unidades de cristalitos formam uma partícula, essa será a terminologia adotada no presente trabalho.

O tamanho médio dos cristalitos (D) e a microdeformação dos cristalitos (ϵ) foram obtidos pelo gráfico de Williamson-Hall (WILLIAMSON, HALL, 1953), esse método considera que o alargamento dos picos de difração é função não só do tamanho de cristalito mas também da microdeformação, essa constatação também foi relatada por Cullity (1978, p. 414). O método de Scherrer, apesar de ser bastante aplicado pelos pesquisadores, considera que a largura dos picos de difração está associado somente ao tamanho do cristalito, sem levar em consideração o efeito da microdeformação, o que pode induzir a erros no valor do tamanho (GONÇALVES *et al.*, 2012, p. 38).

A microdeformação (ϵ) caracteriza-se pela variação no parâmetro de rede, representado por $\Delta a/a$ para um cristal cúbico e $\Delta d/d$ para qualquer simetria (WASEDA, MATSUBARA, SHINODA, 2011, p.120). Gonçalves (2011, p. 26) descreve detalhadamente como foi determinada a contribuição da microdeformação na largura dos picos de difração. A contribuição é dada por (WILLIAMSON, HALL, 1953):

$$4\epsilon \tan \theta \quad 5.4$$

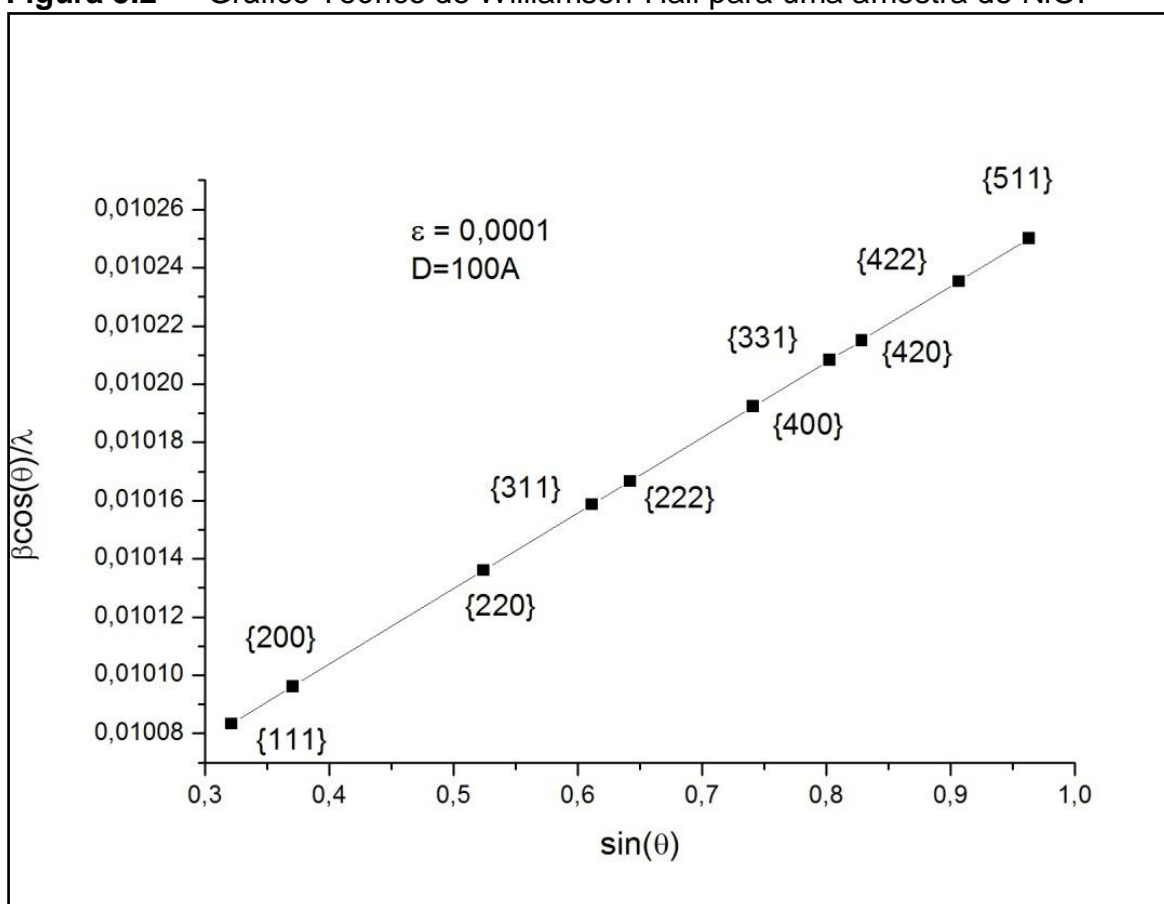
Sendo a largura dos picos de difração uma combinação da largura relacionado ao tamanho e da largura relacionado a microdeformação ($\beta_{\epsilon} + \beta_D = \beta$), pode-se obter a seguinte relação (WILLIAMSON, HALL, 1953):

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin \theta \quad 5.5$$

Logo, se houver uma homogeneidade (tamanhos dos cristalitos e microdeformação constantes) para os picos de difração $\{hkl\}$, o gráfico de $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ em função do $\sin \theta$ resultará em uma equação de uma reta, de modo que se for aplicado um ajuste linear pode-se determinar a microdeformação pelo coeficiente angular e o tamanho do cristalito pelo coeficiente linear. Vale ressaltar, que essa homogeneidade pode ser determinada para uma dada direção cristalográfica ou para várias famílias de planos. Quando é possível um bom ajuste linear (coeficiente de correlação próximo de 1) para várias famílias de planos (Figura 5.2) pode-se

afirmar que a amostra apresenta tamanho de cristalitos e microdeformação homogêneos (GONÇALVES, 2011, p. 64). O gráfico da Figura 5.2 foi elaborado considerando um tamanho médio de cristalito de 10nm e uma pequena microdeformação (0,01%).

Figura 5.2 — Gráfico Teórico de Williamson-Hall para uma amostra de NiO.



Fonte: Teórico (2013).

Nesse trabalho os difratogramas foram obtidos em um difratômetro da Panalytical X'Pert PRO - modelo MPD, com monocromador híbrido (composto por um espelho e por dois cristais de Ge), radiação cobalto ($\lambda = 1,78896\text{\AA}$), operando em 40KV e 40mA. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio do banco de dados do *Internacional Center for Diffraction Data* (ICDD) do ano de 2008. Os parâmetros estruturais e as posições atômicas foram refinadas utilizando o método de Rietveld (RIETVELD, 1967) com auxílio dos *softwares* GSAS/EXPGUI (LARSON, VON DREELE, 2000; TOBY, 2001) e o DBWStools (BLEICHER, SASAKI, SANTOS,

2002). As larguras obtidas do refinamento foram utilizadas para calcular o tamanho médio dos cristalitos, pela equação de Scherrer e pelo gráfico de Williamson-Hall.

5.5 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio (Brunauer-Emmett-Teller – B.E.T)

A área superficial das nanopartículas foi determinada por meio das Isotermas de Adsorção de Nitrogênio (método *Brunauer-Emmett-Teller* – B.E.T) em um equipamento Autosorb-1, *Quantachrome Instruments*, com tempo de degasagem de 5 horas e tendo o gás hélio como agente de purga. As amostras foram analisadas no laboratório do Departamento de Física da UFC, usando o aplicativo Autosorb-1, com base nas isotermas de adsorção de N₂ à temperatura de 77K.

5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia das amostras de NiFe₂O₄ e a distribuição de tamanho dos cristalitos foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão – MET; foi utilizado um equipamento Philips CM200, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da USP, operando no modo campo claro, de modo que o feixe não espalhado pela amostra atinge o plano da imagem, sendo as regiões escuras as de maior espalhamento de elétrons.

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV / Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS

A microscopia eletrônica de varredura permite identificar a morfologia da superfície das amostras de NiFe₂O₄, de modo que pode-se investigar a microestrutura do material, além disso pode-se acoplar a esse equipamento um detector de energia dispersiva (EDS), que possibilita conhecer a análise química do local observado. Nesse trabalho as microscopias eletrônicas de varredura foram realizadas no Laboratório LNNano (*Brazilian Nanotechnology Nacional Laboratory*), em Campinas- SP, foi usado um equipamento modelo FEI Inspect F50 – High resolution SEM, utilizando 20KV de tensão de aceleração de elétrons, com EDS acoplado. Para as amostras de 300°C e a amostra calcinada à 400°C/2has medidas de MEV foram realizadas no Laboratório de Análises Magnética e Óptica – LAMOp

da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), em um equipamento Mira 3 Tescan. Foram utilizadas fitas de carbono para fixar as amostras.

5.8 Espectroscopia Mössbauer

Em um experimento Mössbauer busca-se a máxima superposição das linhas de absorção e emissão. Esta superposição é obtida imprimindo-se à fonte radioativa uma velocidade relativa ao absorvedor, o que leva a uma modulação da energia dos raios gama (γ) pelo efeito Doppler.

O arranjo experimental da espectroscopia Mössbauer na geometria de transmissão com disposição linear apresenta fonte – amostra – detector dispostos nessa ordem. A fonte radioativa é fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor de velocidade, que executa um movimento oscilatório longitudinal, de velocidade máxima ajustável. Uma fina camada da amostra absorvedora é posta no caminho da radiação colimada e atrás dela um detector para os fótons transmitidos. Quando o fóton chega à amostra pode ou não ser absorvido ressonantemente. No caso de ter a energia requerida para a ressonância, o fóton é absorvido e reemitido sem direção preferencial, de modo que poucos fótons incidem no detector.

O espectro de Mössbauer resulta em curvas da contagem transmitida versus velocidade, que estão relacionadas com a variação na energia do raio γ . Este espectro é também conhecido como espectro de transmissão, caracterizado por vales de ressonância. Teoricamente o efeito Mössbauer pode ocorrer em todos os elementos, cujo núcleo, inicialmente em um estado excitado, emite radiação- γ ao transitar para um estado de menor energia, entretanto ele foi detectado em um total de 108 transições de raios γ , em 88 isótopos de 46 elementos diferentes. O isótopo com a absorção ressonante mais fácil é o ^{57}Fe . Esse isótopo foi utilizado nas medidas do presente estudo.

A espectroscopia Mössbauer permite analisar a vizinhança eletrônica do núcleo. Quando campos elétricos e magnéticos se originam nos elétrons e cargas das vizinhanças próximas ao núcleo produzem perturbações em níveis nucleares chamadas de interações hiperfinas nucleares (GREENWOOD, GIBB, 1971, p. 46).

As principais interações hiperfinas são (GÜTLICH, BILL, TRAUTWEIN, 2011, p.73):

- 1) Deslocamento isomérico (δ);
- 2) Desdobramento quadrupolar (ΔE_q);
- 3) Interação hiperfina magnética (Bhf).

Deslocamento Isomérico: Relaciona-se diretamente com os elétrons na região nuclear, em especial com os elétrons da camada mais interna (s) que apresentam maior densidade eletrônica. Essa densidade está interligada com o estado de valência dos íons e com as ligações químicas, podendo ser determinados através do deslocamento isomérico.

Desdobramento quadrupolar: Estão presentes somente quando núcleos com número quântico de spin maiores que 1/2 estão envolvidos. Tais núcleos apresentam uma distribuição assimétrica de cargas elétricas e interagem com os gradientes de campo elétrico presente na amostra. A interação elétrica entre este quadrupolo e o ambiente eletrônico encurta o tempo de vida dos estados magnéticos (α e β) de spin nuclear, resultando também no alargamento da linha de ressonância.

Interação hiperfina magnética: As interações apresentadas anteriormente ocorrem devido à presença de cargas elétricas no núcleo do átomo. Entretanto, um núcleo pode também interagir com o campo magnético. Se o spin nuclear for diferente de zero, então este núcleo apresenta um momento de dipolo magnético. Quando este interage com um campo magnético na região nuclear, esta interação levanta totalmente a degenerescência dos níveis de energia dos estados nucleares, dando origem a um desdobramento magnético.

O desdobramento magnético é diretamente proporcional ao campo magnético aplicado na região nuclear. Assim, a técnica propicia uma maneira de medir este campo, identificando a ordem estrutural magnética.

É importante ressaltar que em materiais paramagnéticos, quando a relaxação dos spins é maior do que o tempo de medida da técnica Mössbauer (da ordem de 10^{-8} s) não haverá desdobramento magnético observado no espectro. Em materiais onde há mais de uma rede magnética distinta, o espectro Mössbauer caracteriza o campo interno de cada sítio individualmente.

Por meio desses parâmetros magnéticos pode-se observar a influência do tamanho dos cristalitos nas propriedades magnéticas do material. Os espectros

Mössbauer, para esse trabalho, foram registrados a temperatura ambiente, os dados foram avaliados com espectros discretos utilizando uma rotina de mínimos quadrados. Todos os valores do deslocamento isomérico (δ) são determinados em relação ao α -Fe. Os espectros Mössbauer foram obtidos no Laboratório de magnetismo e materiais magnéticos da UFC, com equipamento operando no modo de transmissão em temperatura ambiente. Uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de ródio foi montada em um controlador de velocidades operando no modo sinusoidal com velocidades variando entre -12 mm/s e +12 mm/s com o intuito de excitar todas as possíveis transições hiperfinas do núcleo do ^{57}Fe .

5.9 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas foram obtidas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), em temperatura ambiente, essa técnica possibilita obter a resposta magnética da amostra (as curvas de histerese) quando submetida a um campo magnético aplicado. O magnetômetro possui uma haste, cujo material não é magnético, onde em uma extremidade é colocada a amostra e a outra extremidade é fixada a um auto-falante que fornece a frequência de vibração do conjunto haste-amostra; concomitantemente um eletroímã gera um campo magnético na direção da amostra, essa se magnetiza quando o campo atua perpendicular ou paralelo a direção de oscilação (SOARES JUNIOR, p. 43, 2012).

Nesse trabalho as medidas de magnetização das amostras foram realizadas no Laboratório de Análises Magnética e Óptica – LAMOp da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN). A magnetização foi expressa em emu/g, sendo considerada a massa da NiFe_2O_4 em gramas, o campo magnético máximo aplicado foi de 12,5 KOe.

5.10 Toxicidade

Com intuito de indicar uma possível aplicação para as nanopartículas de NiFe_2O_4 foram realizados ensaios de toxicidade em camundongos, usando a amostra calcinada à 400°C por 2h. Essa etapa foi desenvolvida com o apoio do Laboratório de Bioprospecção de Recursos Regionais (UFC) e o Laboratório de Histopatologia (CCA/UFPB- Campus II). A pesquisa foi aprovada conforme número de protocolo 34/09 da Comissão de Ética em Pesquisa Animal (CEPA) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Foram realizadas duas análises:

- Toxicidade aguda via oral em camundongos – teste limite (OECD Protocolo Nº 420);
- Toxicidade doses repetidas (28 dias) via oral em camundongos (OECD Protocolo Nº 407);

5.10.1 Toxicidade aguda via oral em camundongos

O estudo de toxicidade aguda via oral foi realizado de acordo com o protocolo 420 da “*Organization of Economic Cooperation and Development – OECD*” (OECD, 1995). Foram utilizados 10 camundongos fêmeas da linhagem Swiss ($n=5/\text{grupo}$), com 6 semanas de idade, e com peso variando de 18 a 22 g obtidos do Biotério central da Universidade Federal do Ceará (Biocen-UFC). Foram formados dois grupos de animais: grupo 1, os que receberam nanopartículas de ferrita de níquel e grupo 2, chamado de controle, esses receberam apenas água destilada.

As nanopartículas de ferrita de níquel, administradas no grupo 1, foram suspensas em água destilada e administradas oralmente na dose de 2000 mg/kg de peso corpóreo por gavagem para cada camundongo. Todos os camundongos foram observados nas primeiras horas após a administração das amostras e, depois, duas vezes ao dia durante 14 dias. A possível intervenção das amostras sobre o comportamento natural dos camundongos foi observada, bem como indícios de toxicidade a partir de mudanças do aspecto normal da pele, das mucosas, dos olhos, dos movimentos respiratórios e de comportamento inerente a danos causados ao sistema nervoso central e autônomo. O peso de todos os camundongos foi

registrado nos dias 0, 4, 7, 10 e 15. No 14^o dia, os animais foram anestesiados e tiveram sangue coletado para análises hematológicas e bioquímicas do soro. Em seguida, os animais foram sacrificados por *overdose* com halotano (Fluothane, Zeneca, São Paulo, Brasil) e dissecados para obtenção do peso úmido relativo de órgãos vitais.

5.10.2 Toxicidade doses repetidas (28 dias) via oral em camundongos

O estudo de toxicidade oral em doses repetidas durante 28 dias foi realizado de acordo com o protocolo 407 da “*Organization of Economic Cooperation and Development – OECD*” (OECD, 1995). Foram utilizados 10 camundongos fêmeas da linhagem Swiss (n=5/grupo), com peso variando de 20 a 25 g obtidos do Biocen-UFC. Assim, foram formados dois grupos de animais: grupo 1, os que receberam as nanopartículas de ferrita de níquel e grupo 2, o controle, somente o veículo água destilada. A ferrita de níquel foi suspensa em água destilada e administrada oralmente, sendo 1 mL/100 g de peso corpóreo, na dose 1000 mg/kg de peso corpóreo por gavagem para cada camundongo diariamente durante 28 dias. As observações pertinentes a influência da amostra sobre o comportamento e aspecto geral dos animais foi realizado da mesma forma do ensaio de toxicidade aguda. O peso de todos os camundongos foi registrado semanalmente. No 28^o dia, os animais tiveram seu sangue coletado para as análises hematológicas e sorológicas. Posteriormente, os animais foram sacrificados por *overdose* de halotano (Fluothane, Zeneca, São Paulo, Brasil) e dissecados para retiradas de órgãos e mensuração de seus pesos, bem como para análise histopatológica.

5.10.3 Determinação de parâmetros hematológicos e bioquímicos

Ao final de ambos os experimentos de toxicidade, os animais receberam uma leve anestesia por inalação de éter etílico e, posteriormente, foi coletado sangue via plexo-retro-orbital com o auxílio de uma pipeta Pasteur de vidro. Uma parte do sangue foi coletada em tubos heparinizados para a determinação dos parâmetros hematológicos e outra parte foi coletada para obtenção de soro para a dosagem de parâmetros bioquímicos. Quanto aos parâmetros hematológicos de todos os camundongos, foram verificados: leucócitos totais (WBC), hemácias totais (RBC), hemoglobina (HGB), hematócrito (HCT), concentração corpuscular média de

hemoglobina (MCH), volume corpuscular médio (MCV), média da concentração corpuscular de hemoglobina (MCHC), plaquetas (PLT), linfócitos totais, neutrófilos – basófilos e monócitos, amplitude de distribuição das hemácias medido como coeficiente de variação (RDW-CV) e amplitude distribuição das hemácias medido como desvio padrão (RDW-SD). Os parâmetros bioquímicos analisados foram: aspartato aminotransferase (AST), alanina, aminotransferase (ALT), fosfatase alcalina e creatinina. As análises hematológicas foram realizadas utilizando um analisador hematológico automatizado e as análises sorológicas foram feitas utilizando kits do fabricante Bioclin (Belo Horizonte, Brasil), seguindo as instruções do fabricante.

5.10.4 Determinação do peso úmido relativo dos órgãos

No final de ambos os experimentos de toxicidade, agudo e doses repetidas, os camundongos receberam *overdose* do anestésico inalatório Halotano (Fluothane, Zeneca, São Paulo, Brasil). Os animais foram dissecados e cuidadosamente os órgãos/tecidos foram pesados. Em seguida, os órgãos foram fixados com formalina 10% tamponada. Os órgãos/tecidos estudados foram: cérebro, timo, coração, pulmões, fígado, baço, pâncreas, estômago, intestino delgado, intestino grosso, rins, gônada e órgãos sexuais acessórios (ovários, tuba uterina e útero). Os órgãos fixados foram encaminhados para análise histopatológica no Departamento de Ciências Veterinárias/ CCA/UFPB/Campus II.

5.10.5 Análise dos dados dos ensaios de toxicidade

Os dados tais como peso corpóreo, parâmetros hematológicos e bioquímicos e o peso úmido relativo dos órgãos serão apresentados como média \pm desvio padrão, sendo o coeficiente de variação aceitável quando inferior a 10%. As comparações estatísticas foram concebidas para determinar se as diferenças nas variáveis de resposta da hematologia e dos parâmetros bioquímicos do soro e peso úmido relativo de órgãos, entre grupos, foram atribuíveis às amostras teste quando comparadas ao grupo controle. Foram feitas comparações simples utilizando o teste *t*-Student.

6. Resultados e Discussão

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos com a aplicação das técnicas de caracterização das amostras de NiFe_2O_4 . As análises térmicas e o ensaio de oxidação à temperatura programada permitiram definir as temperaturas de síntese. A espectroscopia de infravermelho evidenciou as bandas de energia características da ligação metal-oxigênio nos sítios tetraédricos e octaédricos. O refinamento estrutural dos dados de difração de raios X, possibilitou o cálculo do tamanho de cristalito pela equação de Scherrer, Williamson-Hall e Scherrer corrigida; esses valores foram comparados com os tamanhos indicados nas Microscopias de eletrônica de transmissão e na microscopia eletrônica de varredura. Essa última aliada à espectroscopia de energia dispersiva possibilitou conhecer a morfologia das amostras e sua composição. As propriedades magnéticas foram investigadas por espectroscopia Mössbauer e medidas magnéticas, e os resultados foram correlacionados com os tamanhos dos cristalitos, com a homogeneidade e a aglomeração das amostras, entre outras propriedades. Visando indicar uma possível aplicação para essas nanopartículas foram realizados dois tipos de testes de toxicidade em camundongos.

6.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

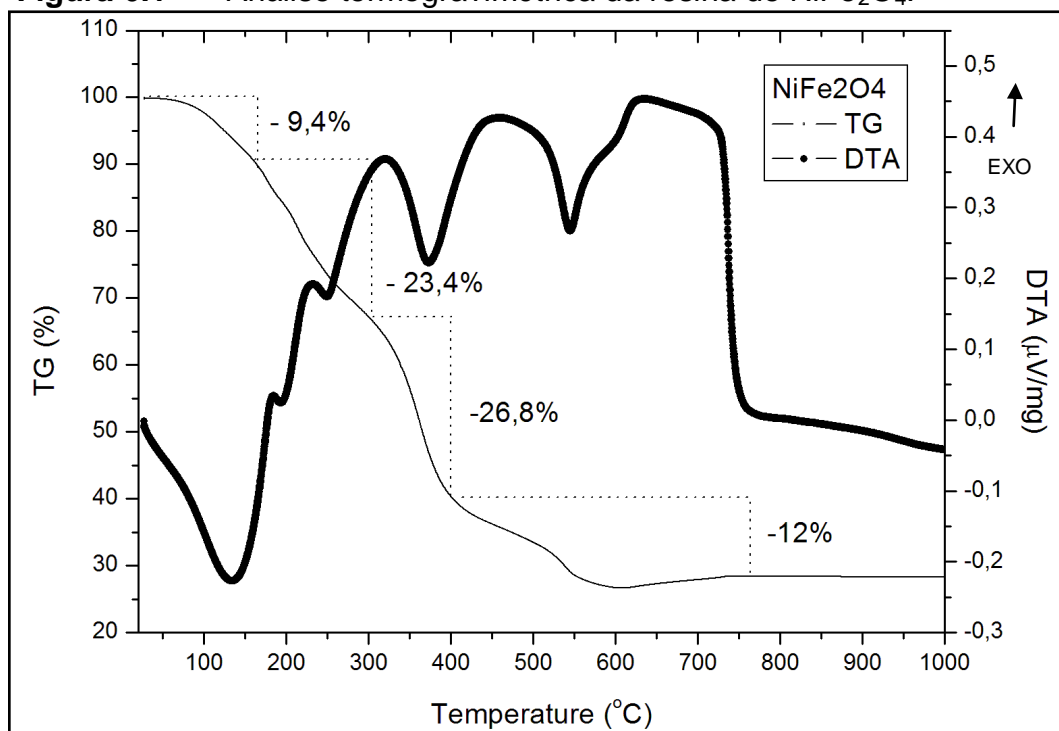
A Figura 6.1 apresenta a análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) da resina de NiFe_2O_4 . A TG apresenta a alteração de massa quando do aquecimento da resina; as modificações na amostra são confirmadas pela DTA que apresenta por meio de eventos endotérmicos e exotérmicos as transições de fase ocorridas durante o aquecimento da amostra.

A perda de massa que ocorre até aproximadamente 160°C na curva de TG é atribuída à desidratação, esse evento é representado pelo pico endotérmico, em 130°C , na curva de DTA (IONASHIRO, 2004, p.44).

As perdas de massa entre 160°C e 290°C podem ser atribuídas à decomposição da gelatina com a eliminação da matéria orgânica comprovada pela liberação de gases, tais como: CO e CO_2 . Para comprovar essa eliminação foi

usado o ensaio de oxidação à temperatura programada (OTP), cujo resultado será detalhado no próximo tópico. As perdas de massa entre 290°C e 760°C, observadas nos picos exotérmicos da DTA, são atribuídas à oxidação da resina (IONASHIRO, 2004, *idem*), que correspondem as transições de fases da resina, não sendo possível com essa análise precisar detalhadamente essas etapas. O pequeno ganho de massa observado na TG após os 600°C é consequência de um pequeno ganho de oxigênio que pode ser resultado de uma mudança de fase formando outro óxido ou a amostra capturou oxigênio para preenchimento de vacâncias. Após 760°C o resíduo apresentou completa estabilidade. A perda de massa total durante o processo foi em torno de 72%.

Figura 6.1 — Análise termogravimétrica da resina de NiFe_2O_4 .

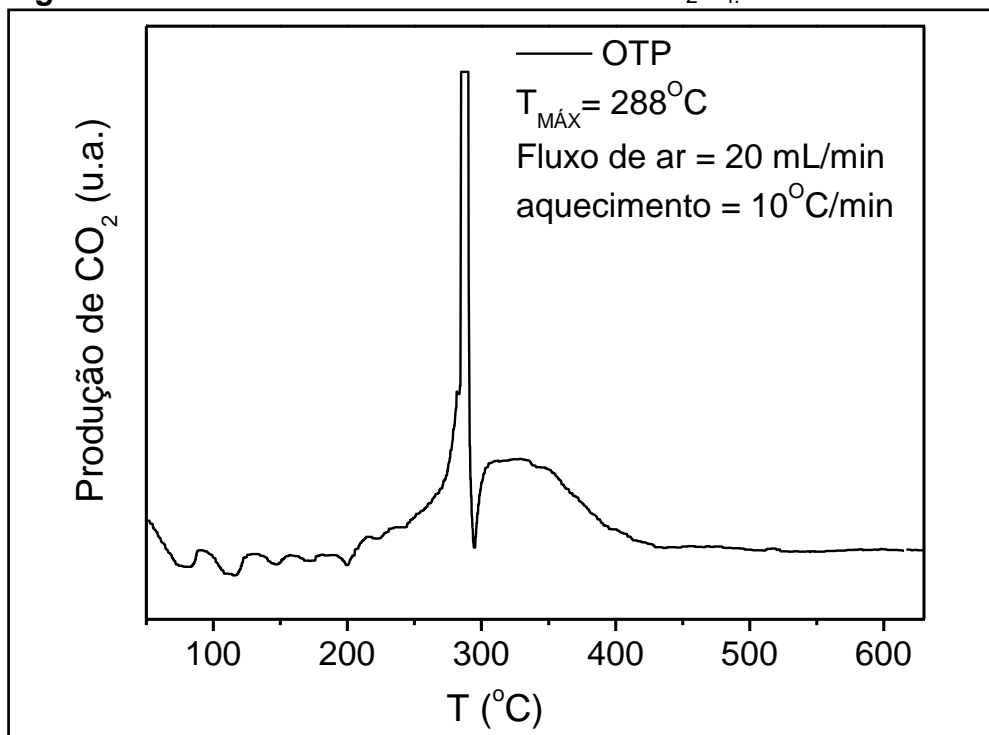


Fonte: Autoria Própria (2013).

6.2 Oxidação à Temperatura Programada (OTP)

O ensaio de oxidação à temperatura programada (OTP), mais conhecido pela sigla em inglês TPO, realizado na resina de NiFe_2O_4 apresentou uma pequena oscilação no sinal até aproximadamente 250°C , que corresponde a desidratação e início da decomposição da gelatina. Em 288°C , observa-se uma significativa produção de CO_2 que corresponde à combustão de grande parte da amostra, com eliminação da maior parte do carbono na forma de CO_2 , o carbono residual é completamente consumido até aproximadamente 420°C (Figura 6.2).

Figura 6.2 — Ensaio de OTP da resina de NiFe_2O_4 .



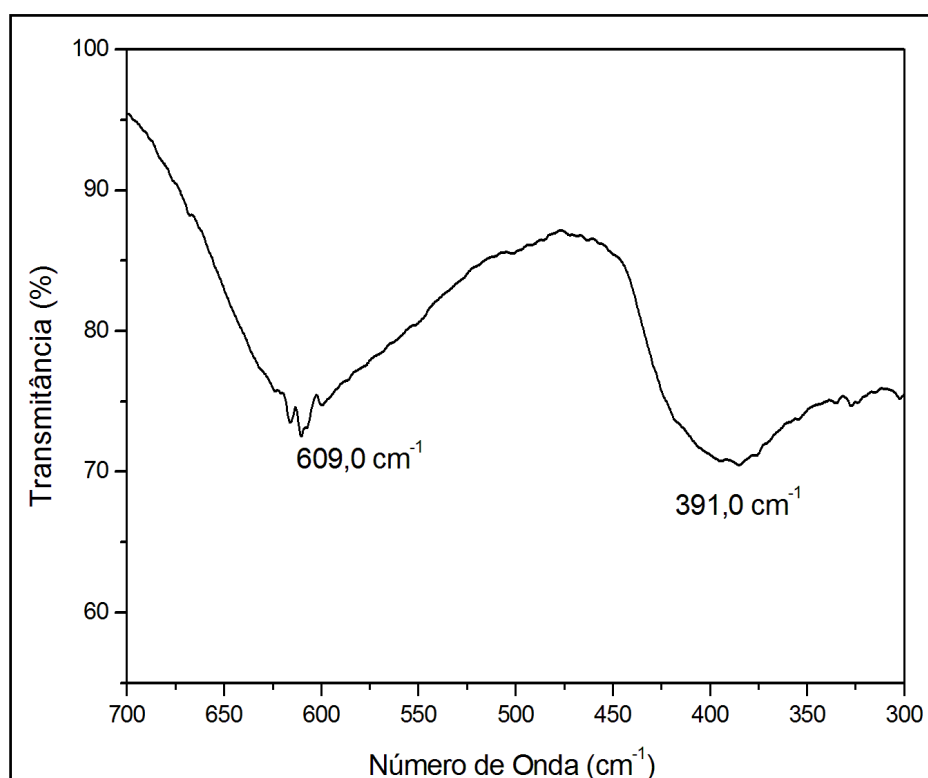
Fonte: Autoria Própria (2013)

O principal evento do ensaio de OTP (288°C) coincide com o primeiro evento exotérmico da DTA (290°C), nessa temperatura a elevada energia liberada em função da combustão da amostra possibilita a oxidação dos metais; esta seria portanto a temperatura mínima para a formação da ferrita, mas um outro fator deve ser considerado, as análises térmicas e a OTP são realizadas segundo rampas de aquecimento e no caso da síntese tem-se um patamar de temperatura, sendo razoável inferir que a ferrita níquel poderá se formar em temperaturas inferiores as indicadas no OTP e DTA mas próximas desse valor. Com base nessa premissa optou-se por calcinar as amostras a partir de 250°C .

6.3 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada como uma técnica complementar para a confirmação da existência das bandas de absorção características da formação da NiFe_2O_4 . Para a análise foi confeccionada pastilha de brometo de potássio (KBr) contendo a amostra calcinada à 250°C . Segundo Paiva *et al.* (2009, p. 640) o espectro infravermelho da ferrita de níquel apresenta duas bandas de absorção; a primeira delas entre $415\text{-}424\text{ cm}^{-1}$, que corresponde às vibrações da ligação Metal-O nos sítios octaédricos, a outra banda ocorre em $600\text{-}615\text{ cm}^{-1}$, e corresponde às vibrações da ligação metal-oxigênio nos sítios tetraédricos (BAYKAL *et al.*, 2008, p. 516). O espectro da amostra analisada apresentou duas bandas energéticas (Figura 6.3), uma delas com pico em 609 cm^{-1} , o que confirma as vibrações metal-oxigênio nos sítios tetraédricos. A banda de absorção das ligações nos sítios octaédricos apresentou pico em 391 cm^{-1} , um pequeno deslocamento ocorreu porque as posições e intensidades das bandas são fortemente influenciadas pelo método e condições de preparação das amostras (NEJATI, ZABIHI, 2012, p. 2)

Figura 6.3 — Espectro de infravermelho para NiFe_2O_4 calcinada à 250°C .



Fonte: Autoria Própria (2013)

6.4 Difração de Raios X (DRX)

O primeiro conjunto de amostras foi calcinado mantendo-se um patamar de temperatura constante no tempo de 4 horas, as temperaturas de calcinação foram 250°C, 300°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C. Para fins de análise esse grupo foi dividido em duas partes: Série 1, as amostras calcinadas nas temperaturas 250°C, 300°C e 400°C e Série 2 as amostras calcinadas em 600°C, 800°C e 1000°C.

Para essas duas séries as fases cristalinas foram indexadas com auxílio do banco de dados do *Internacional Center for Diffraction Data* (ICDD). Os parâmetros estruturais, as posições atômicas, fator de ocupação nos sítios, parâmetros da função perfil foram refinados utilizando o método de Rietveld (RIETVELD, 1967), com auxílio do *software* GSAS/EXPGUI (LARSON, VON DREELE, 2000/TOBY, 2001).

O segundo conjunto de amostra foi calcinado com patamar de temperatura constante de 400°C com variação do tempo, de 2, 3 e 4 horas, esse conjunto foi denominado Série 3. Para essa série os parâmetros estruturais, a identificação e quantificação das fases, os parâmetros de rede e o tamanho das nanopartículas foram determinados usando o método de Rietveld, com auxílio do programa computacional DBWStools (BLEICHER, SASAKI, SANTOS, 2002).

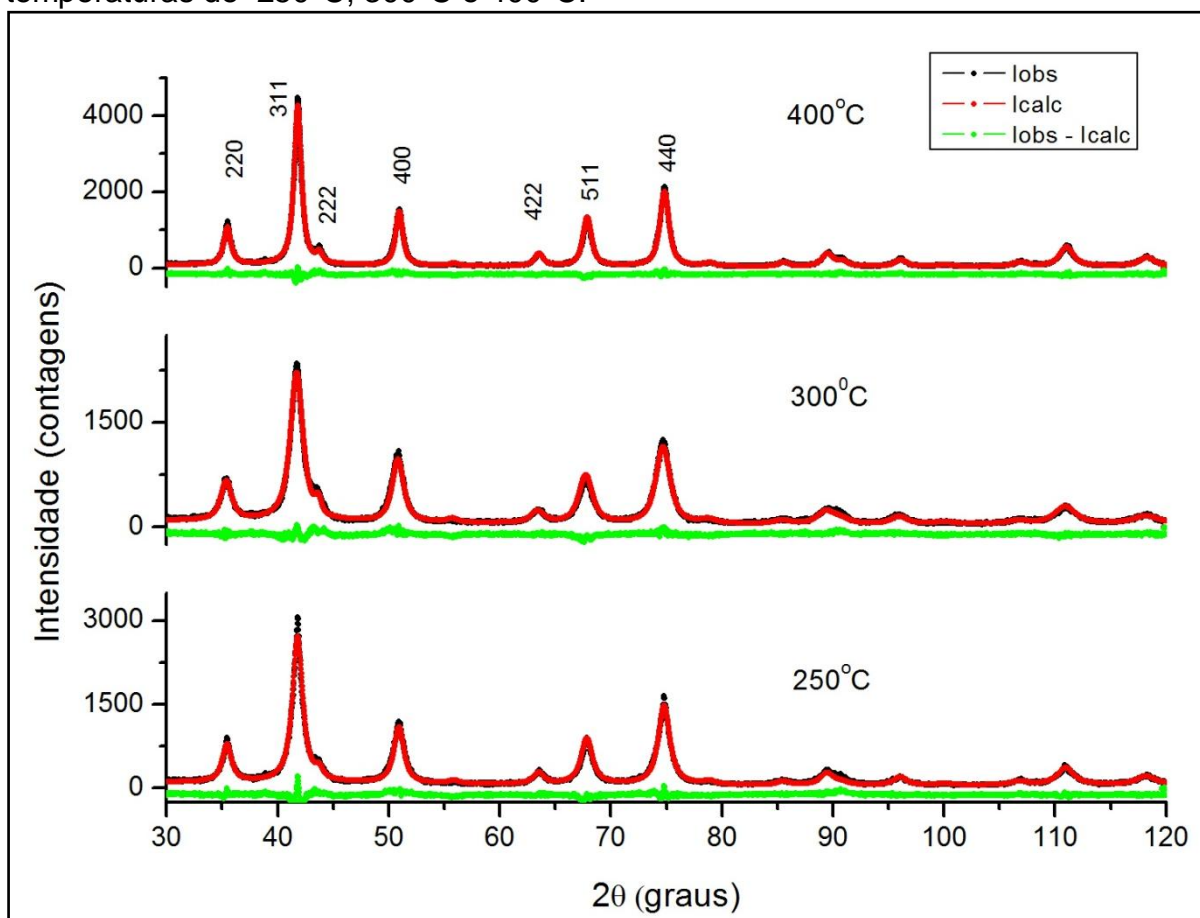
A partir dessa análise e em todas as técnicas posteriores, os resultados serão apresentados seguindo a ordem, Série 1, Série 2 e Série 3.

A Figura 6.4 apresenta os difratogramas das NiFe₂O₄ para a Série 1. Em todas as temperaturas analisadas houve a formação de NiFe₂O₄ pura, com estrutura cristalina cúbica, $Fd\bar{3}m$. O ajuste dos picos de difração nos ângulos mais intensos reflete o ordenamento cristalino da amostra (GATESHKI *et al.*, 2005).

Em todas as amostras pode-se observar que não há indícios de fase amorfa, o que reflete a eficácia do tratamento com peróxido de hidrogênio durante a síntese, que reage com o carbono residual da amostra calcinada, especialmente nas menores temperaturas, liberando CO e CO₂.

Pode-se observar que na temperatura de 400°C os picos de difração são mais estreitos que as demais temperaturas, esse fato é mais visível para o plano (311).

Figura 6.4 — Difratomogramas das amostras de NiFe_2O_4 calcinadas por 4 horas nas temperaturas de 250°C, 300°C e 400°C.¹²



Fonte: Autoria Própria (2013).

Alguns dos resultados obtidos após o refinamento estrutural aplicando método Rietveld são apresentados na Tabela 6.1. O tamanho médio dos cristalitos foi determinado pela equação de Scherrer e pelo método de Williamson-Hall a partir dos valores da largura a meia altura dos picos de difração (FWHM – *Full Width at Half Maximum*), sendo pelo gráfico de Williamson-Hall possível determinar a microdeformação.

Nessa Série, observando os gráficos de Williamson-Hall presentes nas Figuras 6.5, 6.7 e 6.8 para todos os planos cristalográficos pode-se notar que os pontos estão dispersos, de modo que não permitem ajustar uma reta média entre os

¹² Os picos de difração foram indexados com o uso das bases de dados: ICDD 75-1372 e ICSD 30860 (WECHSLER; LINDSLEY; PREWITT, 1984).

pontos, chamado de ajuste linear, representada no gráfico pela linha na cor vermelha (GONÇALVES, 2011, p. 69). Isso está relacionado à anisotropia no tamanho dos cristalitos (MENESES, 2007, p. 69). A Tabela 6.1 apresenta o tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer considerando todos os planos cristalográficos.

As amostras de 250°C e 400°C apresentaram homogeneidade satisfatória¹³ quando considerada a família de planos paralelos com direção cristalográfica [111] (Figuras 6.6 e 6.9). Para essa família de planos foi possível o cálculo de tamanho médio dos cristalitos pelos métodos da equação de Scherrer, pelo gráfico de Williamson-Hall e também pela equação de Scherrer corrigida (GONÇALVES, 2011, p. 28), sendo possível determinar a microdeformação para essa direção cristalográfica, e retirar do alargamento dos picos de difração (β) a contribuição da largura referente à microdeformação (Equação 5.4). Esses valores são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 — Características do pó da Ferrita de Níquel

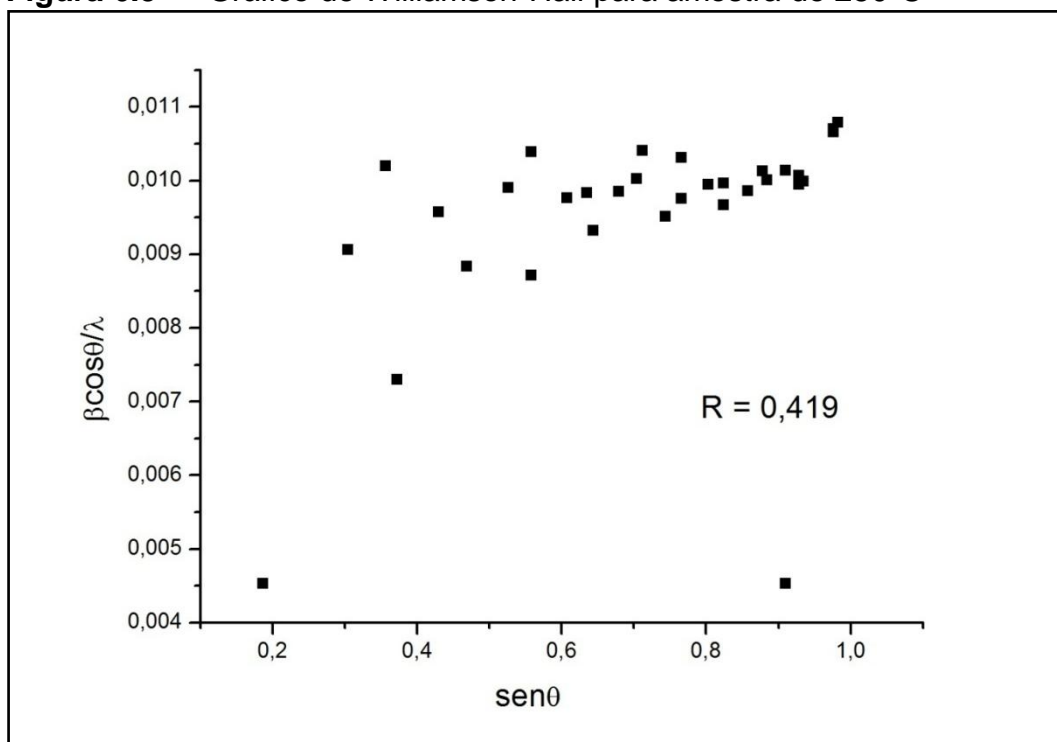
| Amostra/ Temperatura (°C) | Parâmetro de rede (Å) | Rwp (%) | Rp (%) | χ^2 | Tamanho médio dos cristalitos (nm) | Tamanho médio dos cristalitos para as famílias de planos {111}, {222}, {333}, {444}, {555} | | | Microdeformação (%) |
|---------------------------|-----------------------|---------|--------|----------|------------------------------------|--|-----------------|----------------------------|---------------------|
| | | | | | | Equação de Scherrer | Williamson-Hall | Equação Scherrer corrigida | |
| 250 | 8,344(4) | 9,55 | 7,33 | 2,07 | 10,2 | 12,7 | 22,9 | 23,7 | 0,32 |
| 300 | 8,337(4) | 9,27 | 6,89 | 1,76 | 9,2 | NH | NH | NH | NH |
| 400 | 8,344(2) | 7,87 | 5,84 | 1,42 | 13,0 | 13,4 | 18,1 | 18,2 | 0,15 |

NH - Não homogênea

Fonte: Autoria Própria (2013).

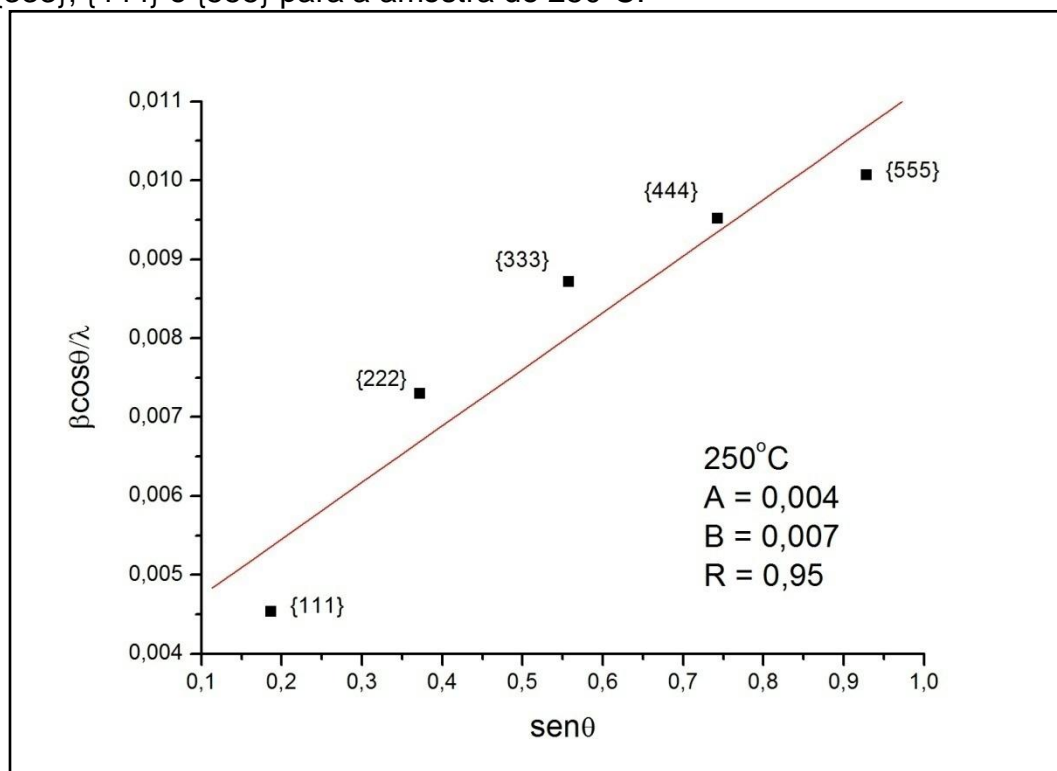
¹³ Coeficiente de correlação linear $R > 90\%$

Figura 6.5 — Gráfico de Williamson-Hall para amostra de 250°C



Fonte: Autoria Própria (2013)

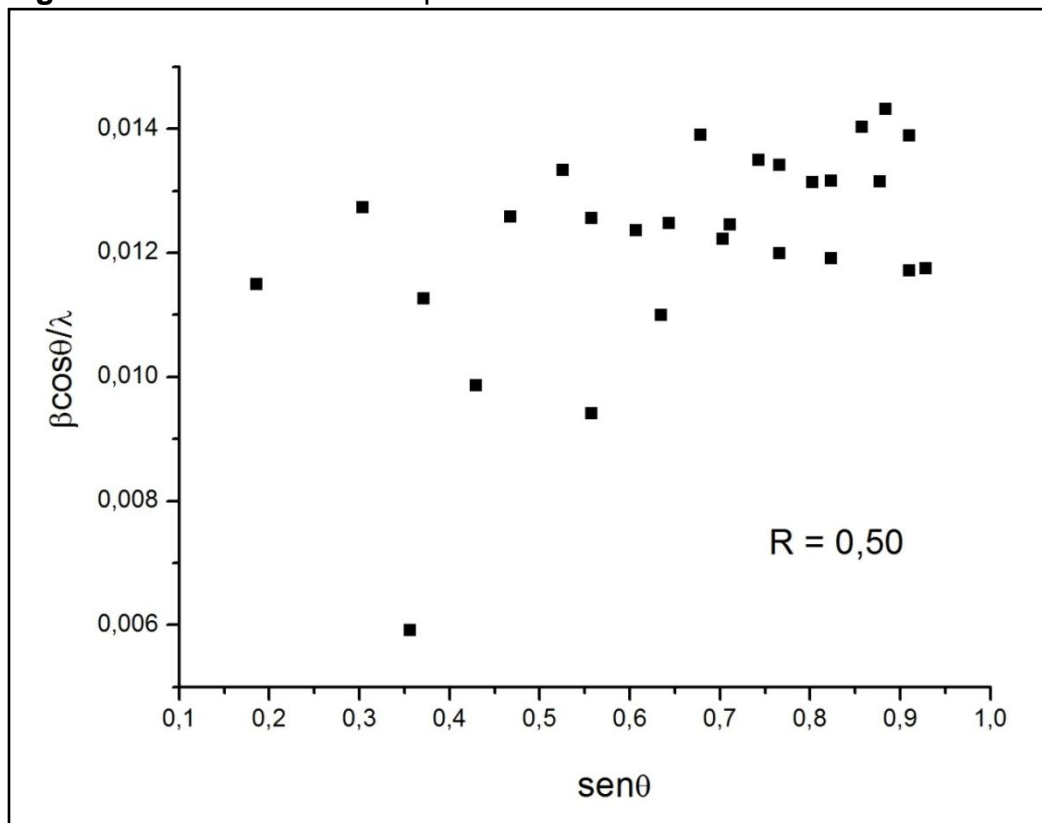
Figura 6.6 — Gráfico de WH para os picos das famílias de planos {111}, {222}, {333}, {444} e {555} para a amostra de 250°C.¹⁴



Fonte: Autoria Própria (2013)

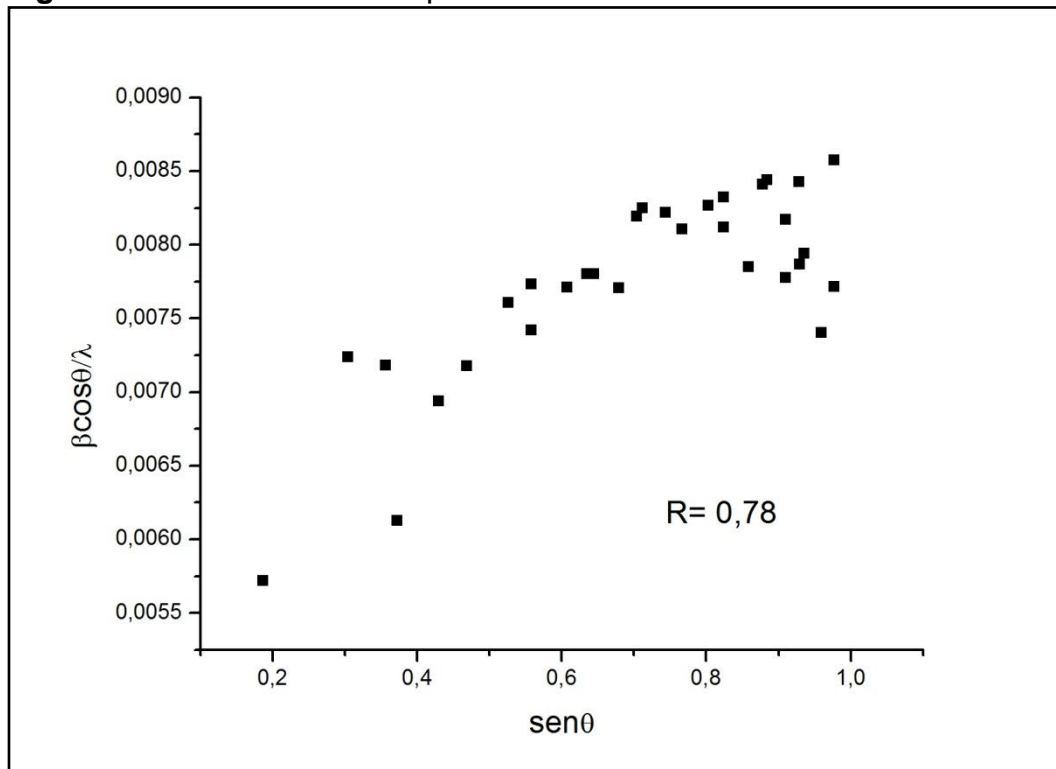
¹⁴ Os valores de A, B e R representam o coeficiente linear, o coeficiente angular e o coeficiente de correlação da reta de linearização (em vermelho), respectivamente.

Figura 6.7 — Gráfico de WH para a amostra de 300°C.



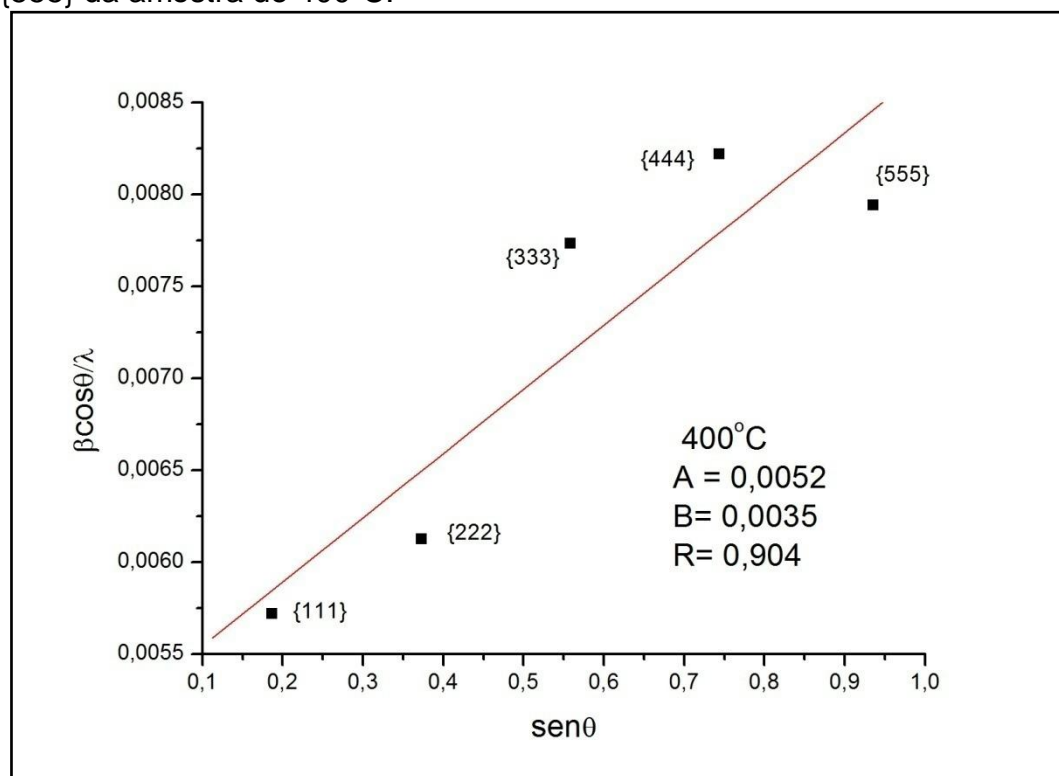
Fonte: Autoria Própria (2013).

Figura 6.8 — Gráfico de WH para a amostra de 400°C.



Fonte: Autoria Própria (2013)

Figura 6.9 — Gráfico de WH para as famílias de planos {111}, {222}, {333}, {444}, {555} da amostra de 400°C.



Fonte: Autoria Própria (2013)

Nos gráficos de Williamson-Hall das amostras de 250 e 400°C para as famílias de planos {111}, {222}, {333}, {444} e {555} foi possível fazer um ajuste por uma reta com fator de correlação $R > 90\%$. Essas retas apresentaram coeficiente angular positivo, o que indica uma microdeformação positiva, que caracteriza uma expansão na rede para essa direção cristalográfica (GONÇALVES, 2011, p. 64). Para essas amostras, nessa direção cristalográfica, a largura a meia altura dos picos de difração (β) quando retirada a parcela introduzida pela microdeformação (Equação 5.4) é sempre menor que a largura sem essa correção; de modo que o tamanho pela equação de Scherrer corrigida será maior que o tamanho calculado pela equação de Scherrer, isso fica evidente na Tabela 6.1

Outro fator que se confirmou nessa análise refere-se ao tamanho médio dos cristalitos calculado pelo gráfico de WH ter sido bem próximo do tamanho médio calculado pela equação de Scherrer corrigida, isso era mesmo esperado, uma vez que em ambos foi descontada a influência da microdeformação. Ainda com relação aos tamanhos médios dos cristalitos percebe-se uma pequena diferença entre o tamanho pela equação de Scherrer quando foram considerados todos os planos e considerando apenas as famílias de planos {111}, {222}, {333}, {444} e {555}. Essa

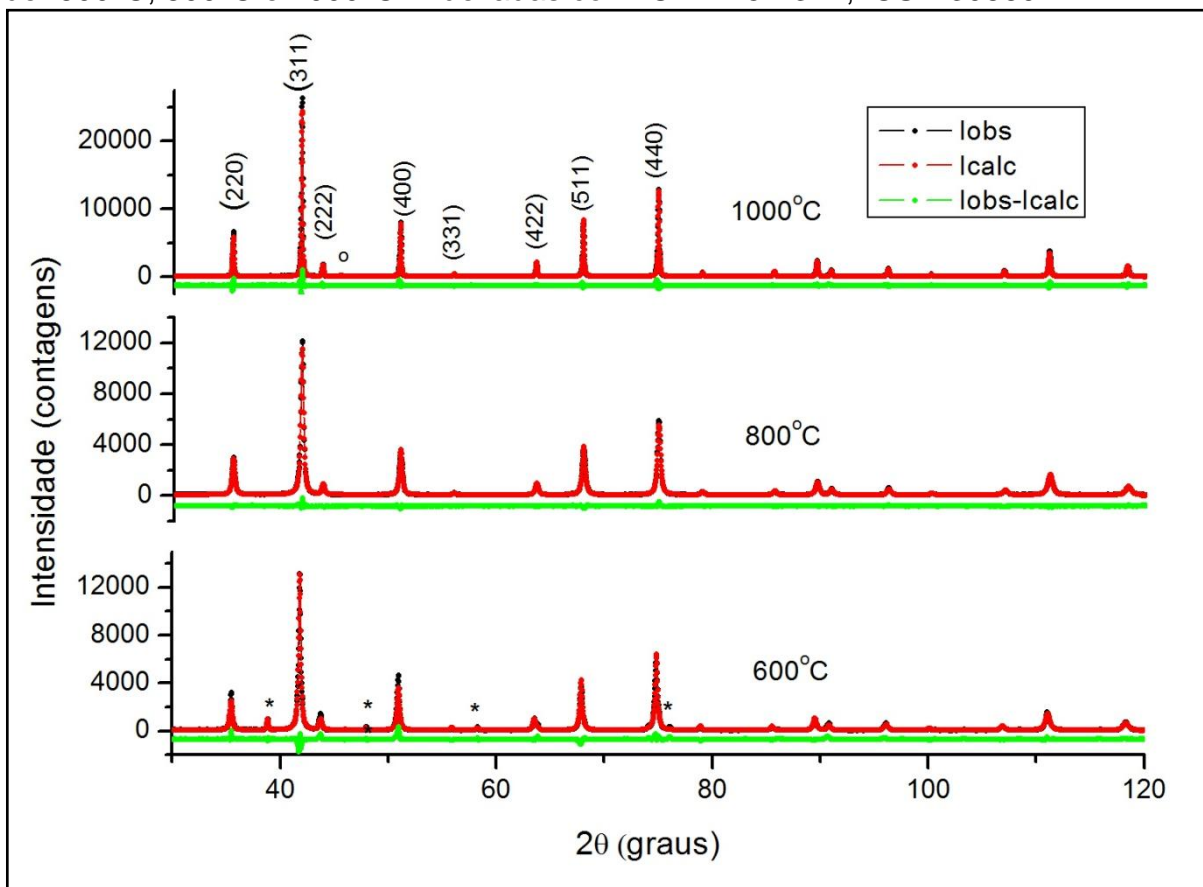
diferença advém da falta de homogeneidade das amostras, muito provavelmente em função da distribuição de tamanhos, fato esse que será constatado quando da análise das Microscopias Eletrônicas de Transmissão.

Com relação aos parâmetros de rede das amostras, observa-se que os valores obtidos para a ferrita de níquel estão em consonância com os valores já apresentados na Tabela 2.2 e com os valores indicados por outros autores (HILL, CRAIG, GIBBS, 1979).

O ajuste do refinamento pode ser analisado numericamente a partir dos fatores de confiabilidade, perfil ponderado (R_{wp}), valor esperado (R_{exp} ou R_p) e pelo fator de ajuste (χ^2). Com relação aos fatores de confiabilidade, R_{wp} e R_p , Gomes e colaboradores (2005, p.185), afirmam que ambos devem ser próximos ou inferiores a 10%. Bid, Sahy, Pradhan (2007, p.177) determinam que o valor do χ^2 deve tender a 1; isso porque esse fator de ajuste é representado pela relação $\left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)$; havendo convergência o valor dessa relação aproxima-se de 1 e pode-se afirmar que a Intensidade observada (I_{obs}) e a Intensidade calculada (I_{calc}) são muito próximas. Analisando esses fatores com os valores apresentados na Tabela 6.1 pode-se afirmar que os valores de R_{wp} e R_p para todas as amostras foram inferiores a 10%; o que indica um bom refinamento, quanto a análise do χ^2 observa-se que os valores variaram de 1,42 a 2,07, o que indica que não houve total concordância, mas esses valores concordam com os valores reportados para outros sistemas de ferritas (PATANGE *et al.*, 2010, p. 723).

Para as amostras calcinadas em 600°C, 800°C e 1000°C, a Série 2, os difratogramas são apresentados na Figura 6.10. Nessa série todas as amostras formaram $NiFe_2O_4$, mas nas amostras de 600°C e 1000°C houve formação de uma fase secundária, hematita (Fe_3O_2) e óxido de níquel (NiO), respectivamente. Provavelmente a ocorrência de uma segunda fase dificultou o refinamento da ferrita, o que pode ser comprovado por meio dos parâmetros de refinamento, onde o χ^2 foi maior que 4 e o R_{wp} foi superior a 13% (Tabela 6.2). Para a amostra de 800°C, fase pura, o refinamento foi bastante aceitável conforme indicações da literatura (GOMES *et al.*, 2005, p.185).

Figura 6.10 — Difratomogramas das NiFe_2O_4 calcinadas por 4 horas nas temperaturas de 600°C, 800°C e 1000°C. Indexadas com ICDD 75-1372, ICSD 30860.



° Fase secundária (1000°C)– NiO (2%), * Fase secundária(600°C) – Fe_2O_3 (5%)
 Fonte: Autoria Própria (2013).

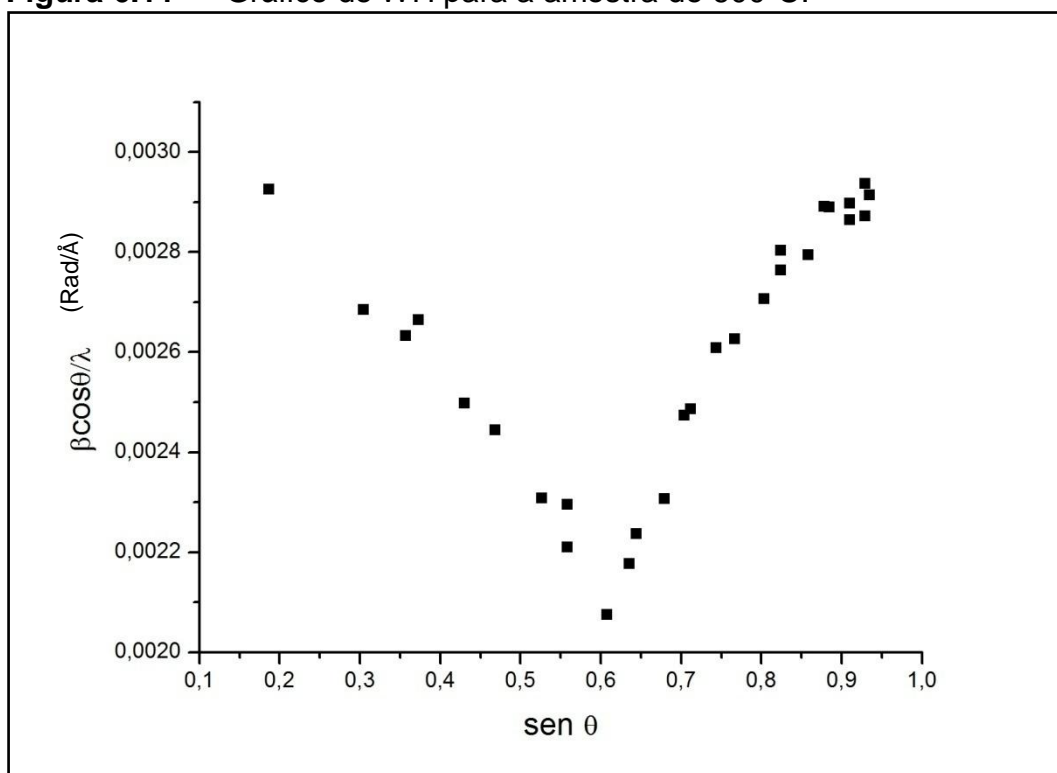
Tabela 6.2 — Características do pó de NiFe_2O_4 para amostras da Série 2.

| Amostra/ Temperatura (°C) | Parâmetro de rede (Å) | Rwp (%) | Rp (%) | χ^2 | Tamanho médio de cristalito (nm) |
|------------------------------|--------------------------|---------|--------|----------|-------------------------------------|
| 600 | 8,3413(5) | 13,31 | 9,80 | 4,11 | 36,4 |
| 800 | 8,3415(7) | 7,83 | 5,32 | 1,41 | 33,3 |
| 1000 | 8,3481(2) | 13,21 | 9,36 | 4,14 | 69,5 |

Fonte: Autoria Própria (2013).

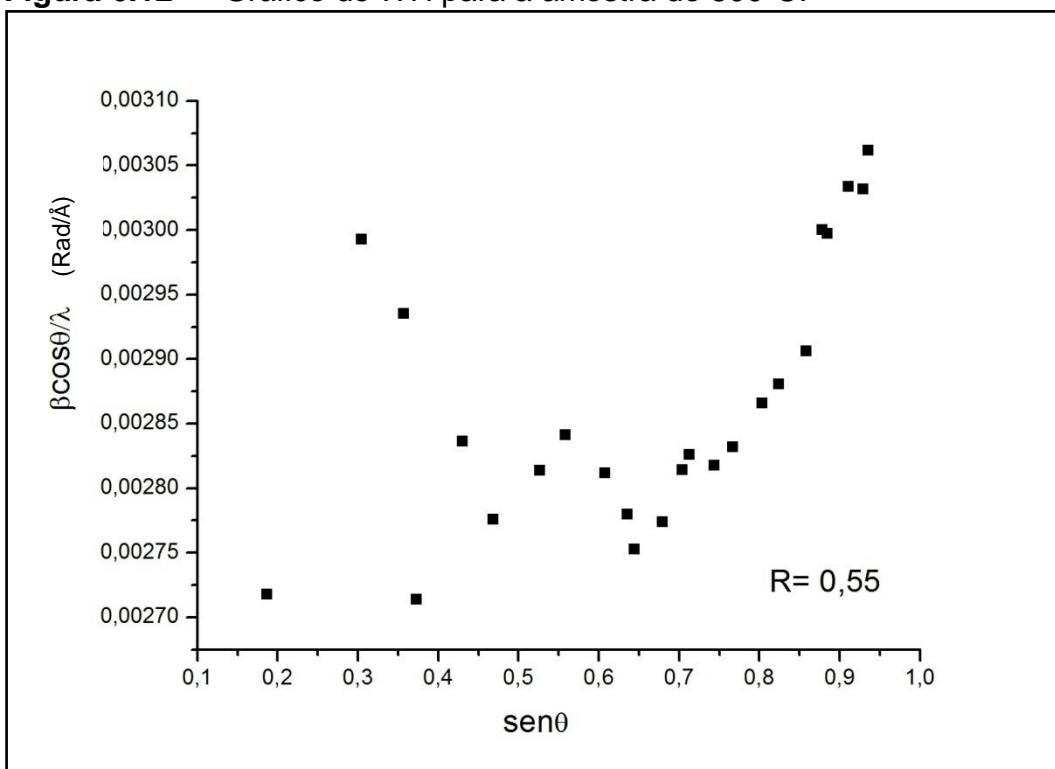
A Série 2, a exemplo da Série 1, não apresentou homogeneidade quando considerados todos os planos cristalográficos (Figuras 6.11, 6.12 e 6.13), o que impossibilitou um ajuste linear, as amostras de 600°C e 1000°C apresentaram formação de segunda fase, o que pode contribuir para a falta de homogeneidade. Outro fator que pode influenciar é a não uniformidade de tamanhos, ou seja, uma larga distribuição de tamanhos e a morfologia das amostras, esses fatores serão melhor investigados por meio das imagens da microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura.

Figura 6.11 — Gráfico de WH para a amostra de 600°C.



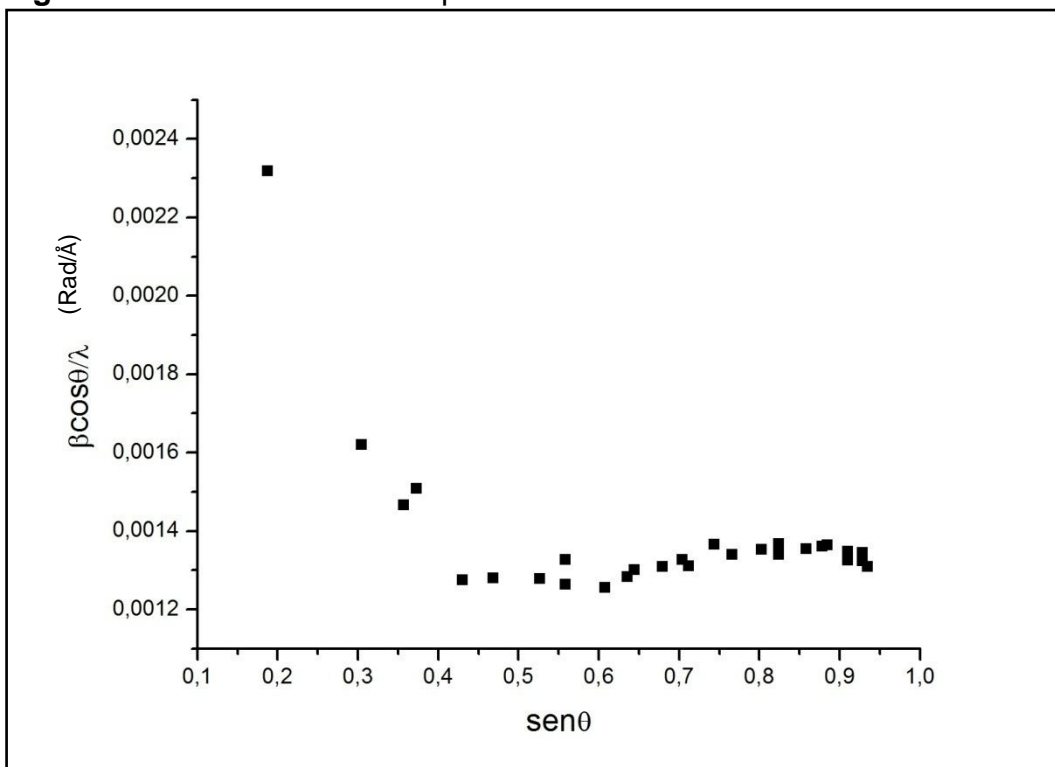
Fonte: Autoria Própria (2013).

Figura 6.12 — Gráfico de WH para a amostra de 800°C.



Fonte: Autoria Própria (2013)

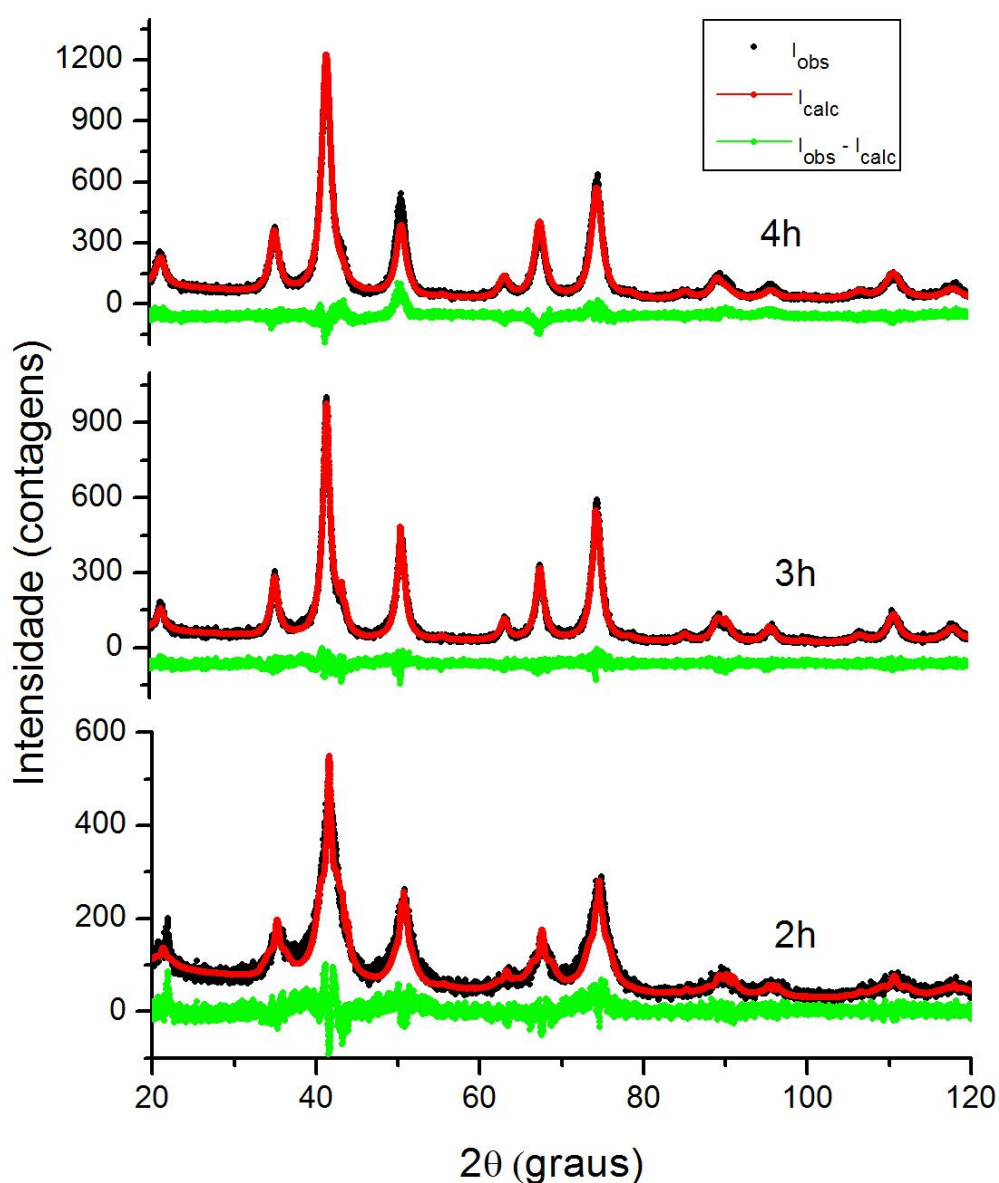
Figura 6.13 — Gráfico de WH para a amostra de 1000°C.



Fonte: Autoria Própria (2013).

As amostras calcinadas em função da variação do tempo, denominada Série 3, permaneceram no patamar de 400°C durante 2, 3 e 4 horas. A Figura 6.14 apresenta os difratogramas dessas amostras. Para essa Série os parâmetros estruturais, a identificação e quantificação das fases, os parâmetros de rede e o tamanho das nanopartículas foram determinados usando método Rietveld, com auxílio de um programa DBWStools (BLEICHER, SASAKI, SANTOS, 2002).

Figura 6.14 — Difratogramas das amostras de NiFe_2O_4 calcinadas em 400°C por 2, 3 e 4 horas. Indexadas com ICDD 75-1372, ICSD 30860.



Fonte: Autoria Própria (2013).

Observando os difratogramas da Série 3 pode-se perceber que a maior largura a meia altura dos picos de difração (FWHM) ocorre para a amostra calcinada

por 2 horas, o que é bastante coerente com o menor tamanho de cristalito calculado pelo gráfico de WH e pela equação de Scherrer corrigida (Tabela 6.3).

Tabela 6.3 — Características do pó de NiFe_2O_4 para amostras calcinadas à 400°C com variação de tempo (Série 3).

| Amostra/ Tempo (horas) | Parâmetro de rede (Å) | Rwp (%) | Rp (%) | S | Tamanho médio do cristalito (nm) | Tamanho médio do cristalito considerando o gráfico de Williamson-Hall (nm) | | | Microdeformação (%) |
|---------------------------|--------------------------|---------|--------|------|-------------------------------------|--|---------------------|----------------------------------|------------------------|
| | | | | | | Equação de Scherrer | Williamson- Hall | Equação Scherrer corrigida | |
| 2 | 8,339(2) | 14,9 | 11,7 | 1,40 | 9,1 | 9,1 | 4,9 | 4,9 | -0,675 |
| 3 | 8,340(4) | 14,7 | 11,8 | 1,38 | 9,4 | NH | NH | NH | NH |
| 4 | 8,345(7) | 10,9 | 8,3 | 1,32 | 13,4 | 13,3 | 14,4 | 14,5 | 0,049 |

NH: não houve homogeneidade.

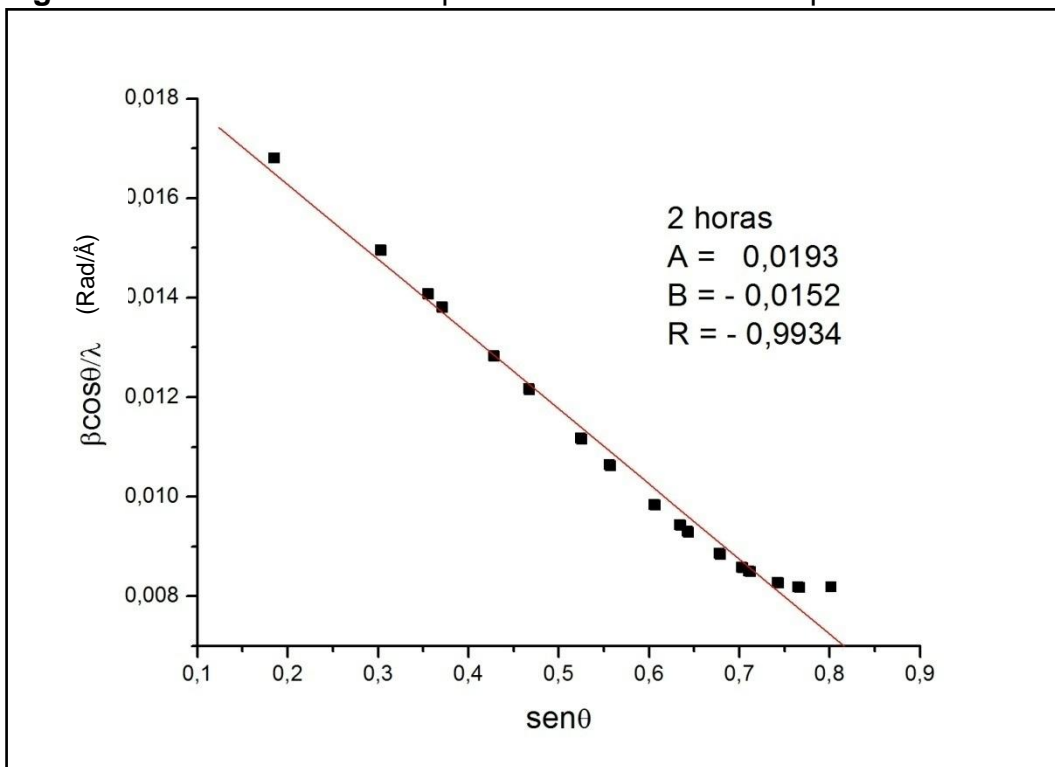
Fonte: Autoria Própria (2013).

Todas as amostras da Série 3 apresentaram fases puras de NiFe_2O_4 , observando os parâmetros de refinamento pode-se notar que o melhor ajuste do refinamento foi obtido para a amostra de 4 horas, essa amostra também apresentou boa homogeneidade nos tamanhos de cristalitos e menor microdeformação, com expansão na rede cristalina, cujo gráfico de WH encontra-se na Figura 6.17.

A amostra calcinada por 2 horas apresenta compressão na rede cristalina (Figuras 6.15). Ahlawat *et al.* (2011, p. 2051) atribuem a compressão da rede cristalina para amostras com tamanho de cristalito pequeno à distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos, que devido a variação dos tamanhos iônicos, favorece a formação de estrutura espinélio mista.

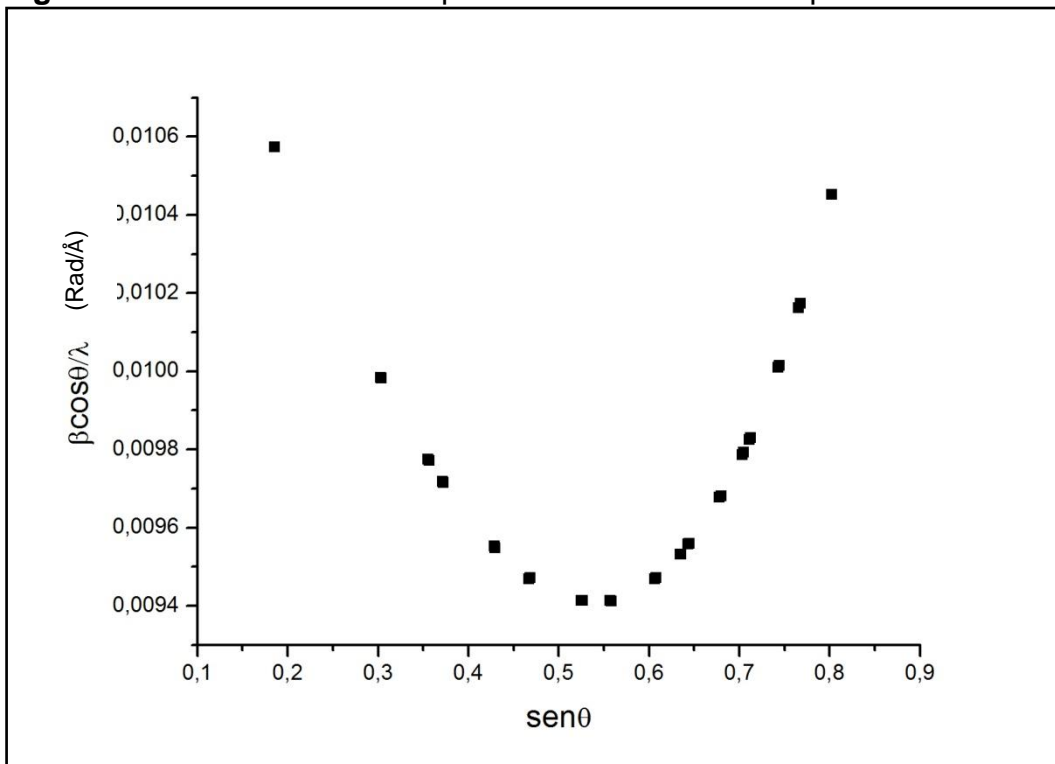
A amostra calcinada por 3h à 400°C não apresentou homogeneidade, com comportamento similar ao da amostra de 600°C , precisando de estudos adicionais para investigar esse comportamento, entretanto uma das possibilidades para essa ocorrência são as não uniformidades, ou seja, a estrutura de defeitos que são encontrados nos materiais cerâmicos (CALLISTER, 2002, p. 277).

Figura 6.15 — Gráfico de WH para a amostra calcinada por 2h à 400°C.



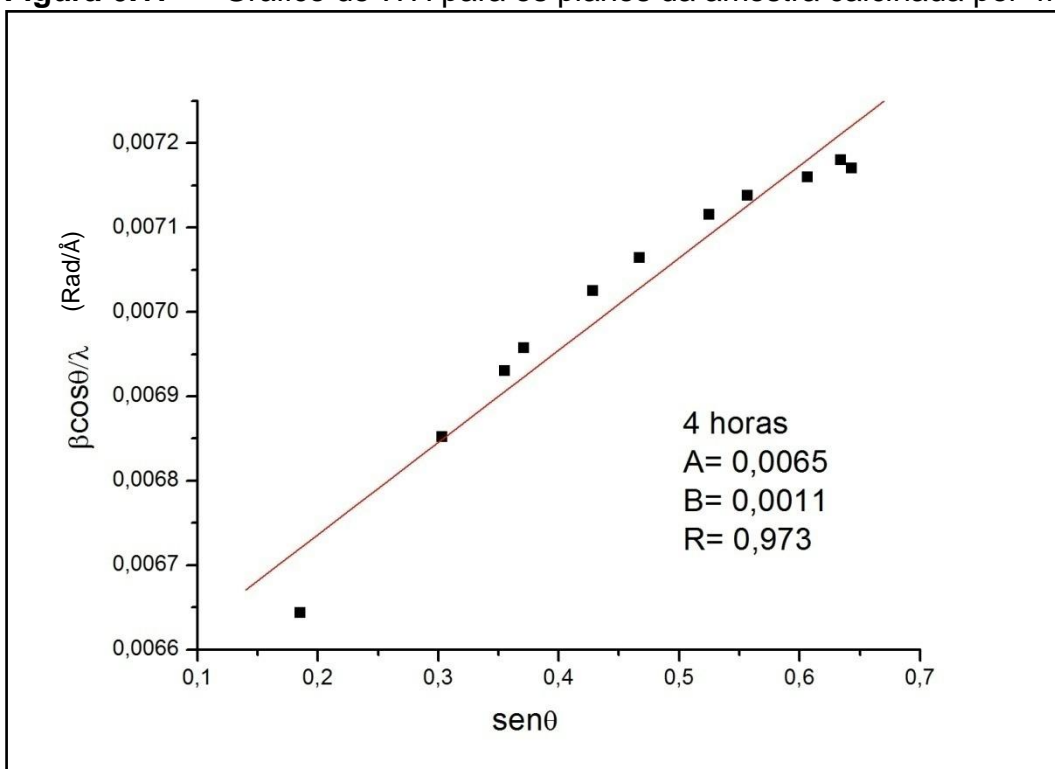
Fonte: Autoria Própria (2013)

Figura 6.16 — Gráfico de WH para a amostra calcinada por 3h à 400°C.



Fonte: Autoria Própria (2013)

Figura 6.17 — Gráfico de WH para os planos da amostra calcinada por 4h à 400°C.



Fonte: Autoria Própria (2013).

Considerando os valores apresentados na Tabela 6.3 pode-se notar que uma pequena microdeformação, como a apresentada pela amostra calcinada por 4 horas, resulta em uma menor divergência entre os tamanhos calculados pela equação de Scherrer e pelo gráfico de WH. De modo que quando a estrutura cristalina apresenta uma microdeformação reduzida o tamanho determinado pela equação de Scherrer é próximo do tamanho real, conforme já constatado por Gonçalves (2011, p. 72); especificamente nesse estudo, quando a microdeformação foi menor que 0,05% a diferença entre o tamanho calculado pela equação de Scherrer quando comparado com os valores determinados pelo gráfico de Williamson-Hall ou pela equação de Scherrer corrigida foi menor que 10%.

6.5 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio (Brunauer-Emmett-Teller – BET)

As amostras foram submetidas a ensaio para determinação das isotermas de adsorção de nitrogênio, visando obter a área superficial específica, utilizando o método Brunauer-Emmett-Teller – BET.

O comportamento verificado nos difratogramas, para as Séries 1 e 2, foi confirmado com o resultado de B.E.T que determinou a média da área superficial dos grãos (Tabela 6.4). Pode-se observar que as amostras da Série 1 apresentam áreas superficiais superiores as amostras da Série 2, isso era esperado uma vez que, geralmente, o aumento de temperatura favorece o crescimento dos cristalitos (Tabelas 6.1 e 6.2) e conseqüentemente reduz a área superficial. Entretanto pode-se observar que a área superficial da amostra calcinada à 300°C foi bastante superior a todas as outras, mesmo quando comparada com as demais amostras da Série 1. Esse fato é atribuído a maior concentração de pequenos cristalitos que essa amostra apresenta, essa ocorrência será melhor discutida com a análise das imagens da Microscopia eletrônica de transmissão dessa amostra.

Tabela 6.4 — Área superficial das amostras calcinadas por 4 horas em diferentes temperaturas (Séries 1 e 2).

| Série | Amostra considerando a temperatura de calcinação (°C) | Área superficial média dos cristalitos grãos (m ² /g) |
|-------|---|--|
| 1 | 250°C | 15 |
| | 300°C | 89 |
| | 400°C | 14 |
| 2 | 600°C | 5 |
| | 800°C | 4 |
| | 1000°C | 1 |

* distribuição de tamanho dos poros.

Fonte: Autoria própria (2013)

6.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Imagens de MET das amostras de NiFe_2O_4 da Série 1, calcinadas em 250°C , 300°C e 400°C , são apresentadas nas Figuras 6.18, 6.19 e 6.20, respectivamente, nessas figuras são apresentados também a distribuição de tamanho dos cristalitos para cada uma das amostras. Em todas as micrografias ficou evidente a tendência de aglomeração das nanopartículas. Os histogramas de distribuição dos cristalitos para as amostras da Série 1 foram elaborados com o auxílio do *software imageJ* (RASBAND, 2013). Em todas as amostras os nanocristais encontram-se orientados aleatoriamente e apresentam cristalitos com tamanhos diferentes, ou seja, uma larga distribuição de tamanhos. Gutlich, Bill e Trautwein (2011, p. 221) afirmam que anisotropia dos cristalitos, especialmente quando a amostra apresenta pequenos tamanhos, influencia substancialmente nas propriedades magnéticas das nanopartículas. A discussão da influência da distribuição de tamanhos dos cristalitos dessa Série com as propriedades magnéticas será melhor abordado com os resultados das técnicas de espectroscopia Mössbauer e medidas magnéticas.

O tamanho médio dos cristalitos para as amostras da Série 1 calculado a partir da distribuição de tamanhos foi de 9,3; 7,9 e 15,4nm para 250°C , 300°C e 400°C , respectivamente. Esse resultado é coerente com os valores calculados pela equação de Scherrer (Tabela 6.1), o que era esperado, uma vez que a análise visual de uma microscopia não permite diferenciar a influência da microdeformação. Vale lembrar, que a redução da microdeformação resulta em uma menor diferença entre os tamanhos calculados com a equação de Scherrer e pelo gráfico de WH. Nesse contexto, o tamanho determinado nas imagens de MET para amostra de 400°C (15,4nm) é bem próximo do valor pelo gráfico de WH (18,1nm).

Observando a imagem da Figura 6.19, pode-se afirmar que a amostra de 300°C , cujo tamanho médio determinado pela equação de Scherrer foi de 9,2 nm, apresenta uma maior frequência de pequenos cristalitos, o que justifica o maior valor de área superficial ($89 \text{ m}^2/\text{g}$) apresentada por essa amostra no B.E.T. Na literatura, encontra-se NiFe_2O_4 com relação tamanho *versus* área superficial bastante similar a determinada no presente trabalho; Satyanarayana, Reddy, Manorama (2003, p. 23) sintetizaram via processo hidrotérmico nanopartículas de ferrita de níquel com tamanho médio de cristalitos de 11,3nm e área superficial de $81 \text{ m}^2/\text{g}$.

Figura 6.18 — a) Imagem de MET da amostra de NiFe_2O_4 calcinada à 250°C e b) a distribuição de cristalitos (Tamanho de cristalito *versus* Frequência de ocorrências).

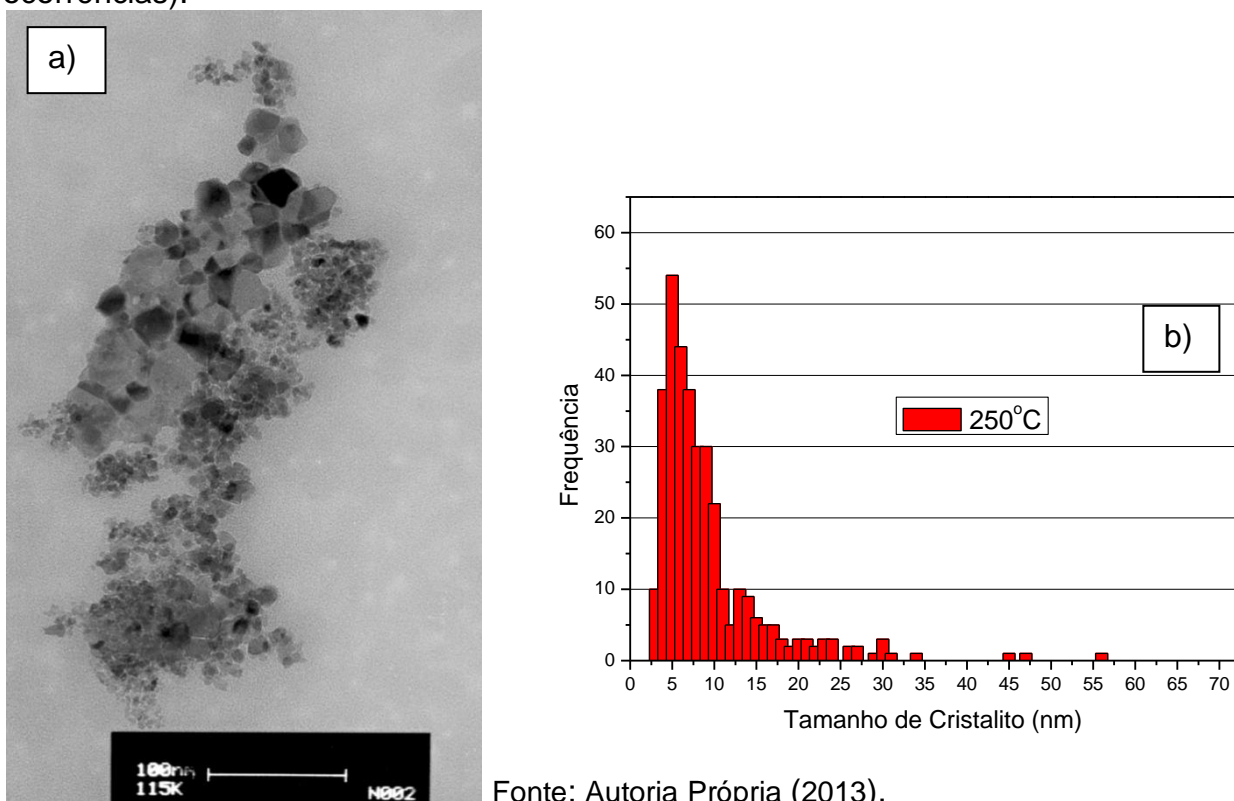


Figura 6.19 — a) Imagem de MET da amostra de NiFe_2O_4 calcinada à 300°C e b) a distribuição de cristalitos.

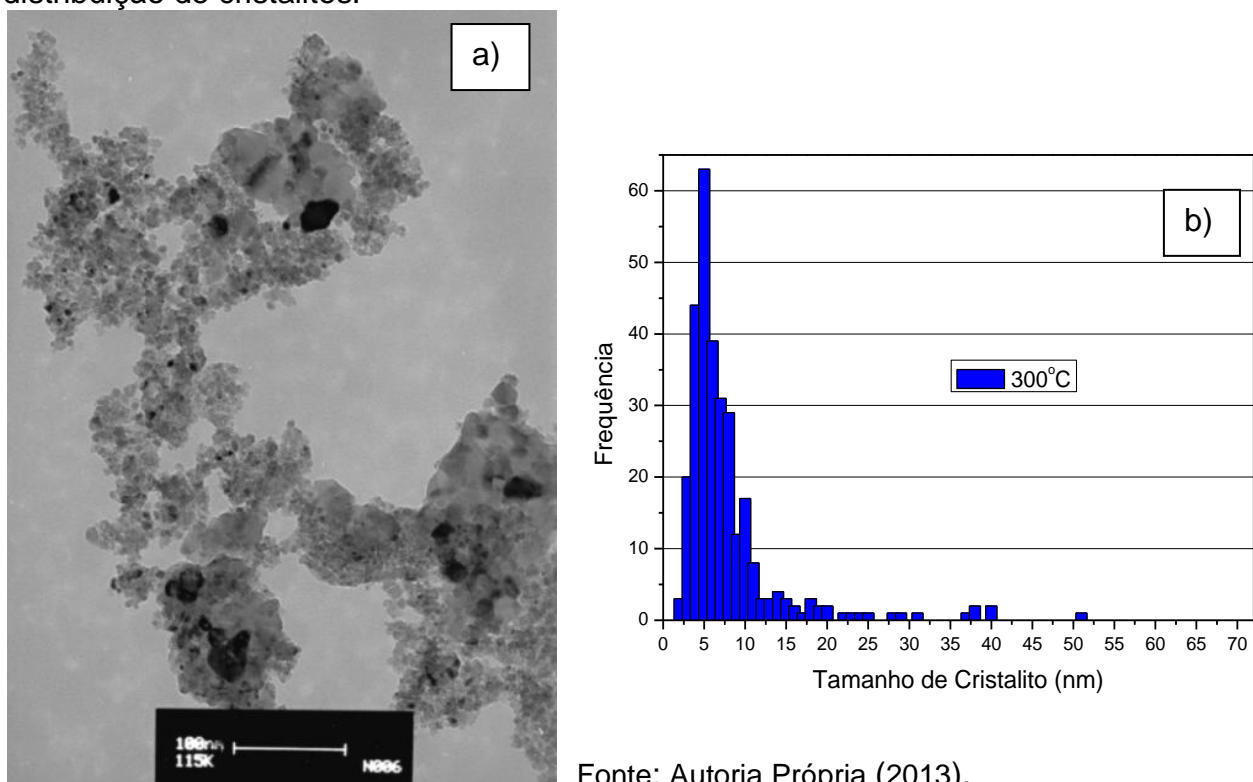
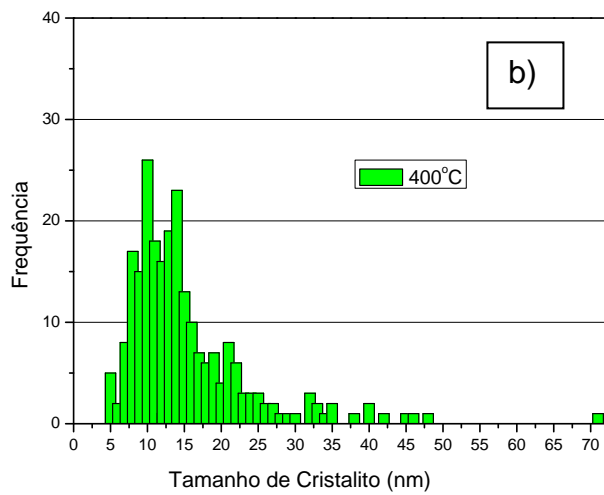
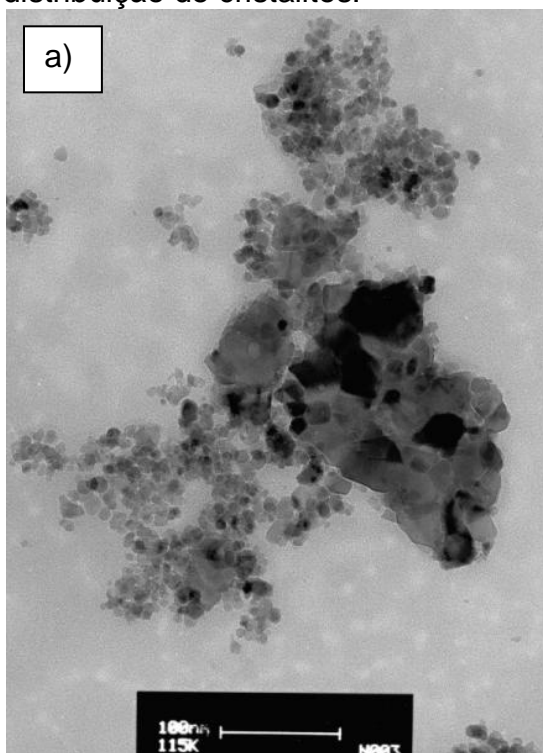


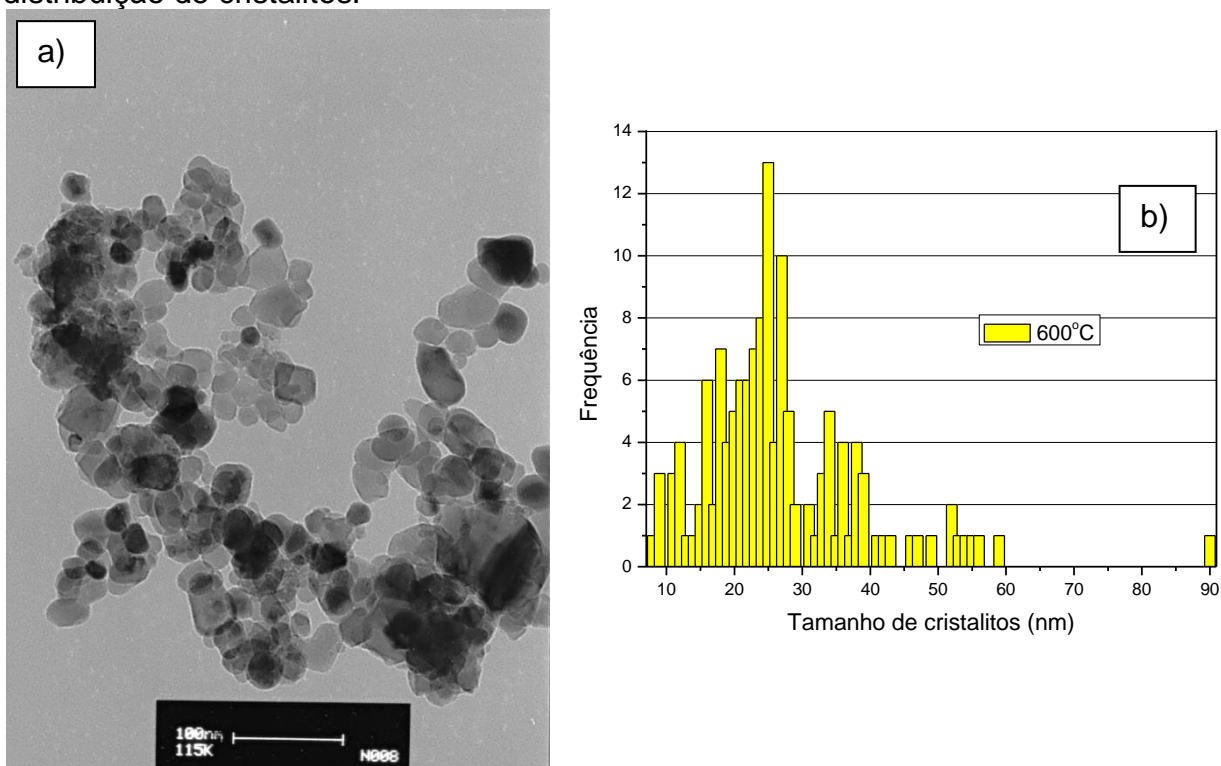
Figura 6.20 — a) Imagem de MET da amostra de NiFe_2O_4 calcinada à 400°C e b) a distribuição de cristalitos.



Fonte: Autoria Própria (2013).

Para a Série 2, só foi possível a imagem de MET da ferrita de níquel calcinada à 600°C (Figura 6.21), o tamanho médio calculado a partir da distribuição de cristalitos 26,8 nm do MET, cujo valor é inferior aos 36,4 nm determinado pela equação de Scherrer, essa diferença pode ser em função da imagem coletada para microscopia eletrônica de transmissão, que permite visualizar apenas uma pequena parte da amostra. Pode-se observar que a quantidade de cristalitos (frequência da distribuição) dessa amostra, quando comparada com as amostras da Série 1, apresenta uma significativa redução, o que condiz com o maior tamanho dos cristalitos e com a redução da área superficial apresentada no B.E.T. (Tabela 6.4). A microscopia dessa amostra (600°C) evidencia a morfologia esférica dos cristalitos.

Figura 6.21 — a) Imagem de MET da amostra de NiFe_2O_4 calcinada à 600°C e b) a distribuição de cristalitos.



Fonte: Autoria Própria (2013).

Em todas as imagens de MET apresentadas pode-se observar áreas mais escuras que são atribuídas a sobreposição de cristalitos, uma vez que os difratogramas dessas amostras não apresentaram indícios de material amorfo.

6.7 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV / Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS

Imagens de MEV possibilitaram conhecer a morfologia dos pós de NiFe_2O_4 para as amostras das Série 1 e 2, e da amostra de 2h da Série 3.

Para a Série 1 as imagens são apresentadas nas Figuras 6.22, 6.23 e 6.24. Para as amostras de 250°C e de 400°C pode-se comprovar a composição das nanopartículas da região em destaque (*spectrum*) por meio da análise de EDS. Esse resultado nessas amostras evidenciou a razão atômica de Ni:Fe aproximadamente de 1:2, que juntamente com o maior percentual de oxigênio confirma a estequiometria das nanopartículas. Observa-se no resultado de EDS um percentual de carbono bastante considerável, essa ocorrência é atribuída ao suporte de amostra utilizado no ensaio, uma vez que o tratamento com H_2O_2 eliminou a matéria orgânica remanescente da calcinação.

Em todas as imagens de MEV dessa Série é perceptível a aglomeração dos cristalitos, ou seja, pode-se visualizar as partículas. Essa aglomeração é confirmada quando compara-se a média dos tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer, WH e MET com a distribuição de tamanhos das partículas visualizadas nas imagens do MEV¹⁵ (Tabela 6.5).

Tabela 6.5 — Tamanho médio dos cristalitos determinados pela equação de Scherrer, WH¹⁶ e MET e a distribuição de tamanhos das partículas determinadas a partir das imagens do MEV para Série 1.

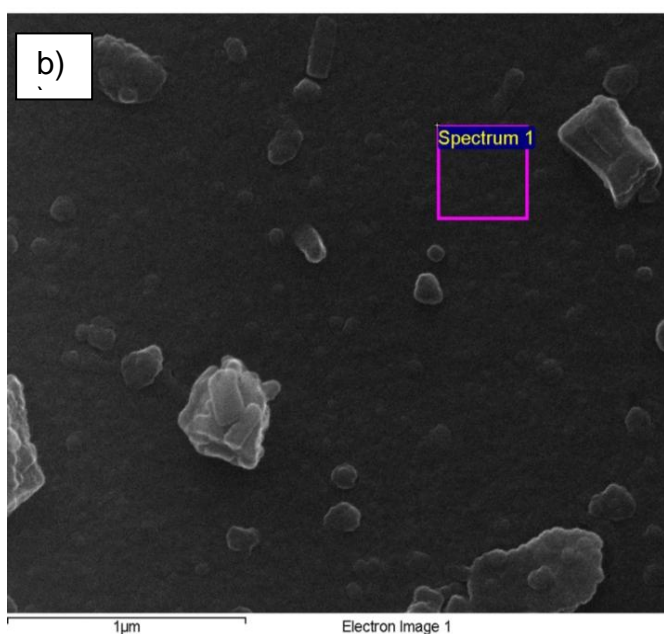
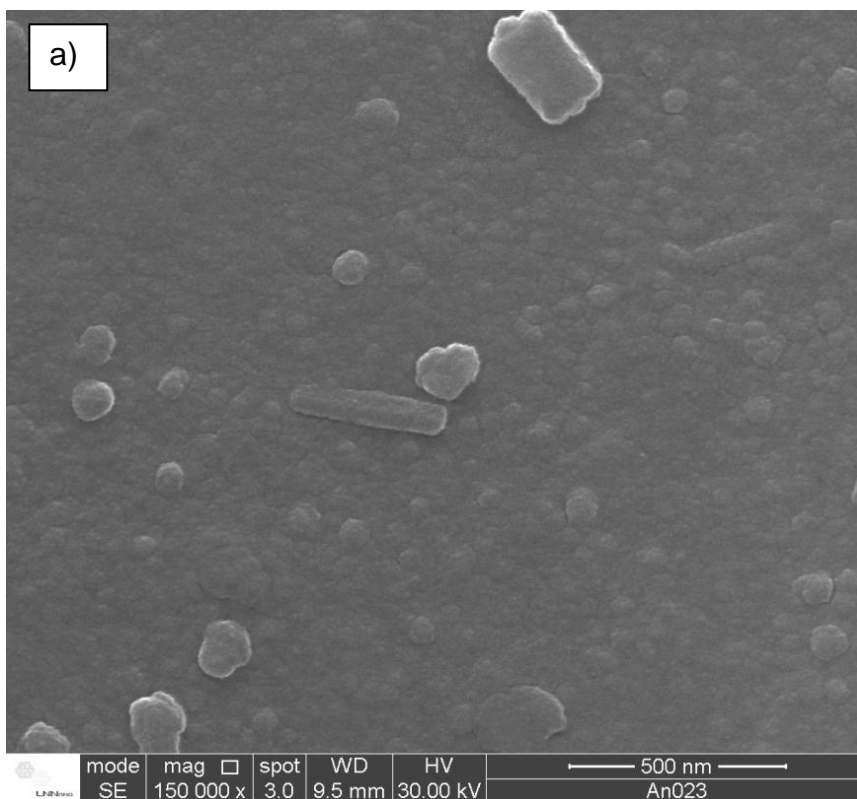
| Amostra | Scherrer (nm) | Williamson-Hall (nm) | MET (nm) | MEV (nm) |
|---------|---------------|----------------------|----------|--------------|
| 250°C | 10,2 | 22,9 | 9,3 | 28nm - 262nm |
| 300°C | 9,2 | NH | 7,9 | 17nm - 48nm |
| 400°C | 13 | 18,1 | 15,4 | 28nm - 152nm |

Fonte: Aatoria Própria (2013).

¹⁵ Foi usado o software imageJ na determinação dos tamanhos das partículas nas imagens de MEV.

¹⁶ O tamanho pelo gráfico de WH foi bastante próximo do valor pela equação de Scherrer corrigida, por isso esse último foi suprimido na Tabela 6.6.

Figura 6.22 — a) Imagem de MEV da NiFe_2O_4 calcinada à 250°C b) composição da amostra determinada, para área em destaque na figura, pela análise de EDS.

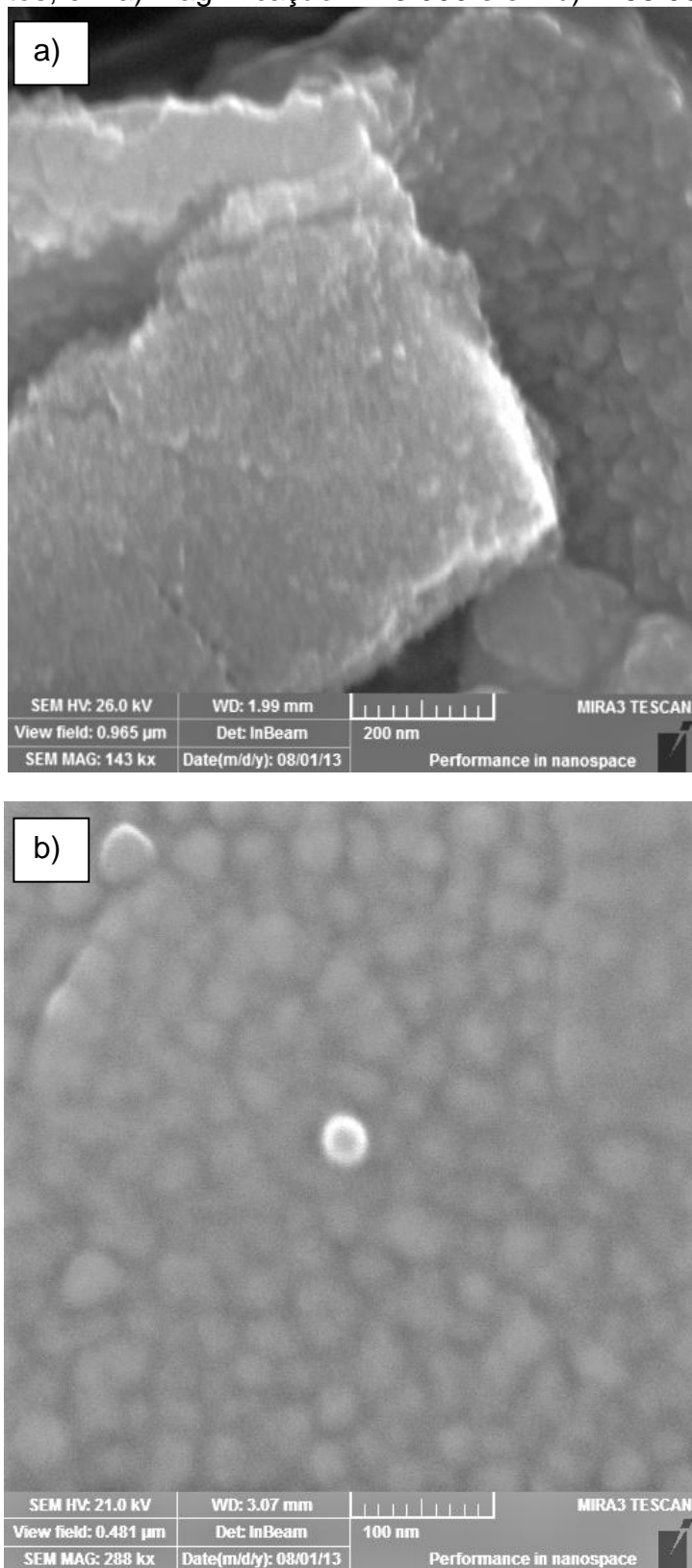


EDS (composição da área em destaque na amostra)

| Elemento | Peso (%) | Atômico (%) |
|----------|----------|-------------|
| Carbono | 19,56 | 32,82 |
| Oxigênio | 42,71 | 53,80 |
| Ferro | 24,16 | 8,72 |
| Níquel | 13,57 | 4,66 |
| Total | 100.00 | |

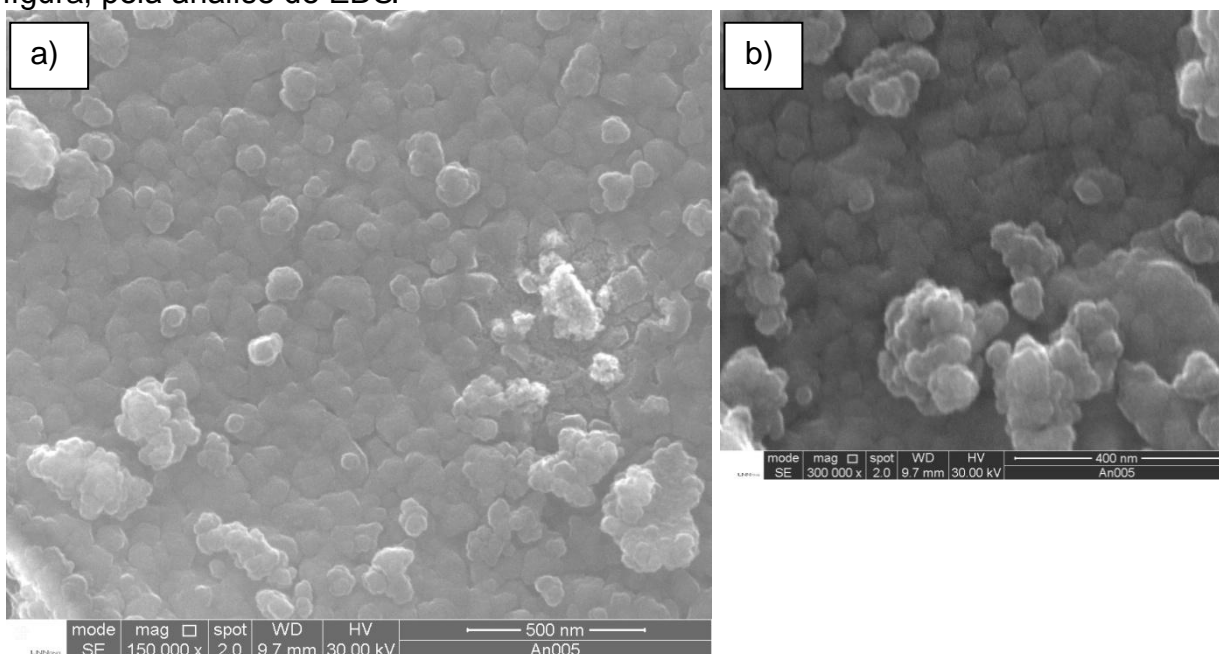
Fonte: Autoria Própria (2013)

Figura 6.23 — Imagem de MEV da amostra de NiFe_2O_4 calcinada à 300°C com diferentes aumentos, em a) magnificação x143.000 e em b) x288.000.

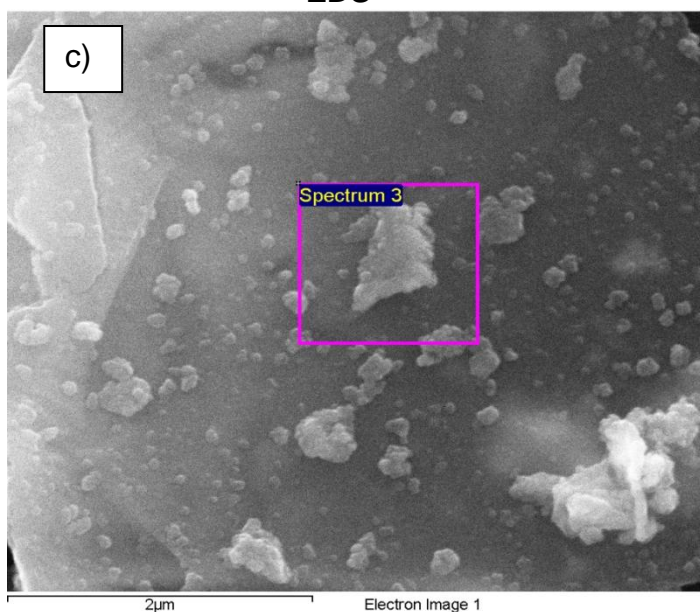


Fonte: Autoria Própria (2013)

Figura 6.24 — Imagem de MEV da NiFe_2O_4 calcinada à 400°C a) $\times 150.000$ e b) $\times 300.000$; c) composição da amostra determinada , para área em destaque na figura, pela análise de EDS.



EDS



EDS

| Elemento | Peso (%) | Atômico (%) |
|----------|----------|-------------|
| Carbono | 24,41 | 35,52 |
| Oxigênio | 52,53 | 57,38 |
| Ferro | 15,40 | 4,82 |
| Níquel | 7,67 | 2,28 |
| Total | 100.00 | |

Fonte: Autoria Própria (2013)

As imagens de MEV e o resultado da análise de EDS da Série 2 são apresentadas nas Figuras 6.25, 6.26 e 6.27. Essa Série, a exemplo da anterior, apresentou razão atômica de Ni:Fe próxima de 1:2, mantendo o percentual de oxigênio. O elemento carbono continua presente com menor percentual inferior ao

apresentado na Série 1, mas ainda bastante considerável, sendo o suporte responsável por essa ocorrência.

Todas as amostras dessa Série também apresentaram tendência de aglomeração dos cristalitos, formando partículas. Isso também fica evidenciado quando compara-se a faixa de tamanhos encontrados nas imagens de MEV com o tamanho médio dos cristalitos. Nas imagens de MEV é possível visualizar alguns cristalitos, porque esses apresentam maiores tamanhos em função das temperaturas de calcinação mais elevadas, mas a maior parte das visualizações continua sendo de aglomerados, o que fica evidente na distribuição de tamanhos do MEV (Tabela 6.6).

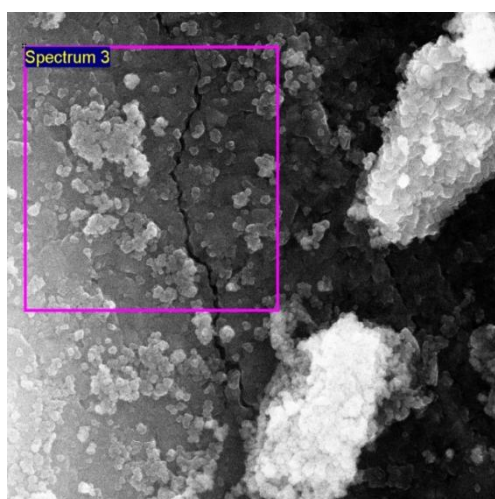
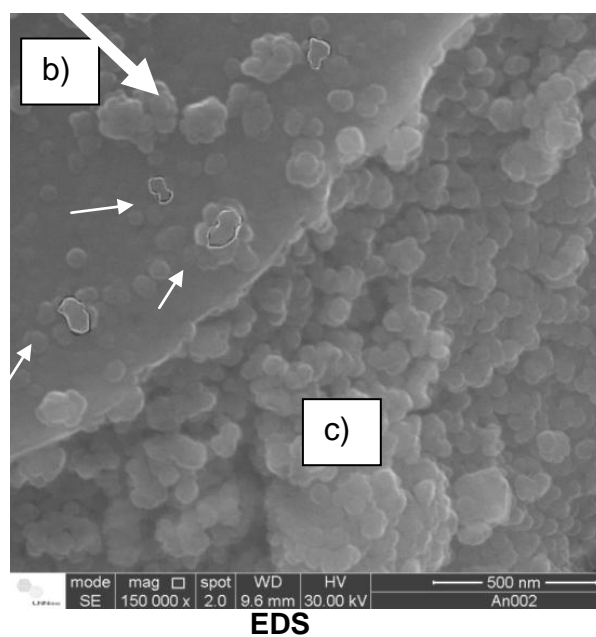
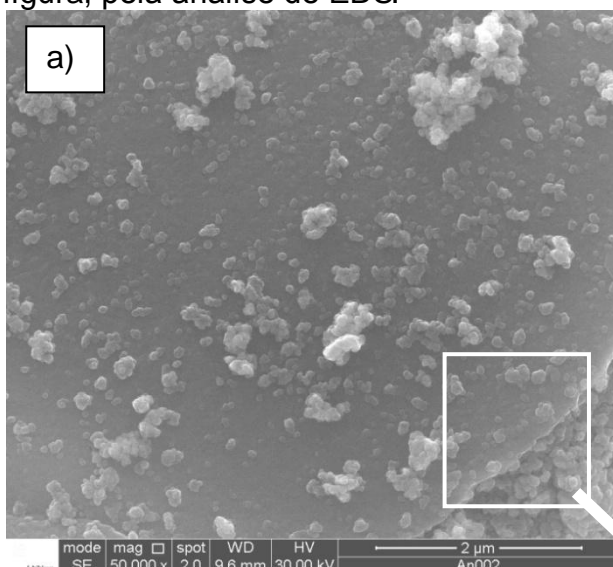
Tabela 6.6 — Tamanho médio dos cristalitos determinados pela equação de Scherrer e MET e a distribuição de tamanhos das partículas determinadas a partir das imagens de MEV para Série 2.

| Amostra | Scherrer (nm) | MET (nm) | MEV (nm) |
|---------|---------------|----------|--------------|
| 600°C | 36,4 | 26,8 | 29nm - 177nm |
| 800°C | 33,3 | - | 35nm - 116nm |
| 1000°C | 69,5 | - | 33nm – 192nm |

Fonte: Autoria Própria (2013).

Observando as Figuras 6.25-b e 6.26-a nota-se que morfologicamente as amostras calcinadas à 600°C e 800°C apresentam cristalitos (e/ou partículas) quase esféricas e bastante similares, o que é coerente com a proximidade de tamanhos dessas amostras determinados pela equação de Scherrer. Nota-se ainda que essas amostras apresentam uma matriz, provavelmente com nanopartículas sinterizadas ou em processo de sinterização; na superfície das amostras observa-se cristalitos adjacentes desenvolvendo uma pré-sinterização (estricção ou empescoçamento) (setas da Figura 6.25-b), mas pode-se notar ainda outros cristalitos estão em contato sem pré-sinterização, essas partículas são ditas friáveis, de fácil desaglomeração (BEZERRA *et al.*, p. 391, 2010). Esses autores relataram esse mesmo comportamento para uma amostra de NiFe_2O_4 , aquecida a uma temperatura máxima de 600°C com tamanho médio de 37nm.

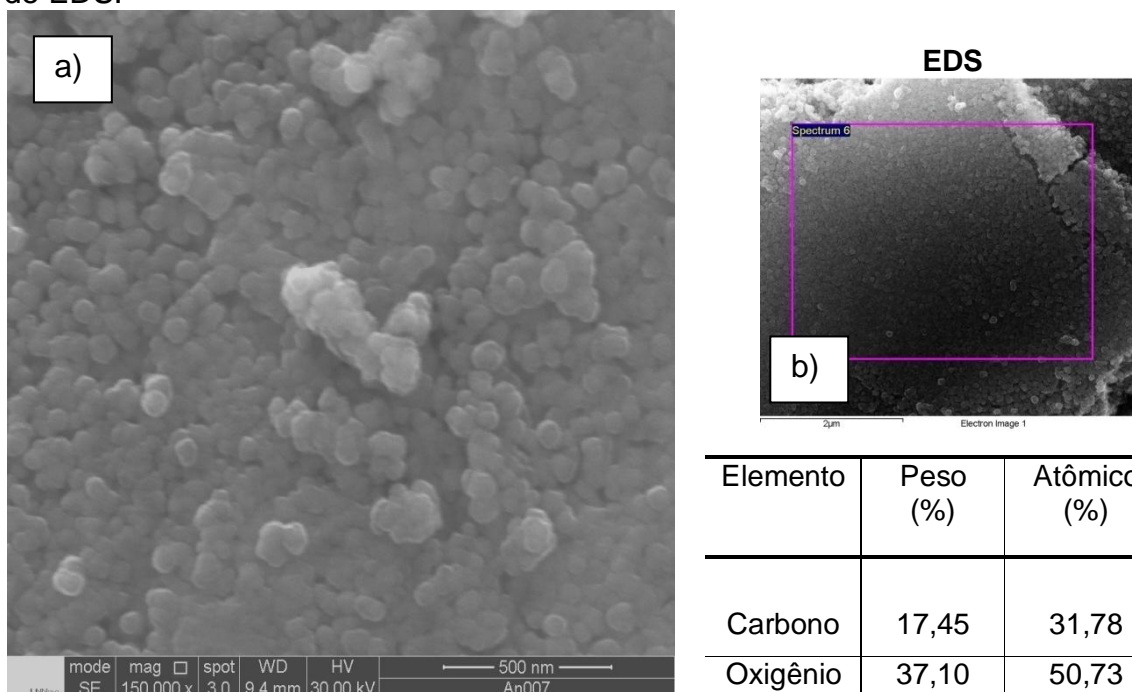
Figura 6.25 — Imagem de MEV da NiFe_2O_4 calcinada à 600°C a) $\times 50.000$ e b) $\times 150.000$; c) composição da amostra determinada , para área em destaque na figura, pela análise de EDS.



Fonte: Autoria Própria (2013)

| Elemento | Peso (%) | Atômico (%) |
|----------|----------|-------------|
| Carbono | 11,20 | 23,15 |
| Oxigênio | 34,10 | 52,92 |
| Ferro | 36,80 | 16,36 |
| Níquel | 17,89 | 7,57 |
| Total | 100.00 | |

Figura 6.26 — Imagem de MEV da NiFe_2O_4 calcinada à 800°C a) $\times 150.000$ e b) composição da amostra determinada, para área em destaque na figura, pela análise de EDS.



| Elemento | Peso (%) | Atômico (%) |
|----------|----------|-------------|
| Carbono | 17,45 | 31,78 |
| Oxigênio | 37,10 | 50,73 |
| Ferro | 29,23 | 11,45 |
| Níquel | 16,22 | 6,04 |
| Total | 100.00 | |

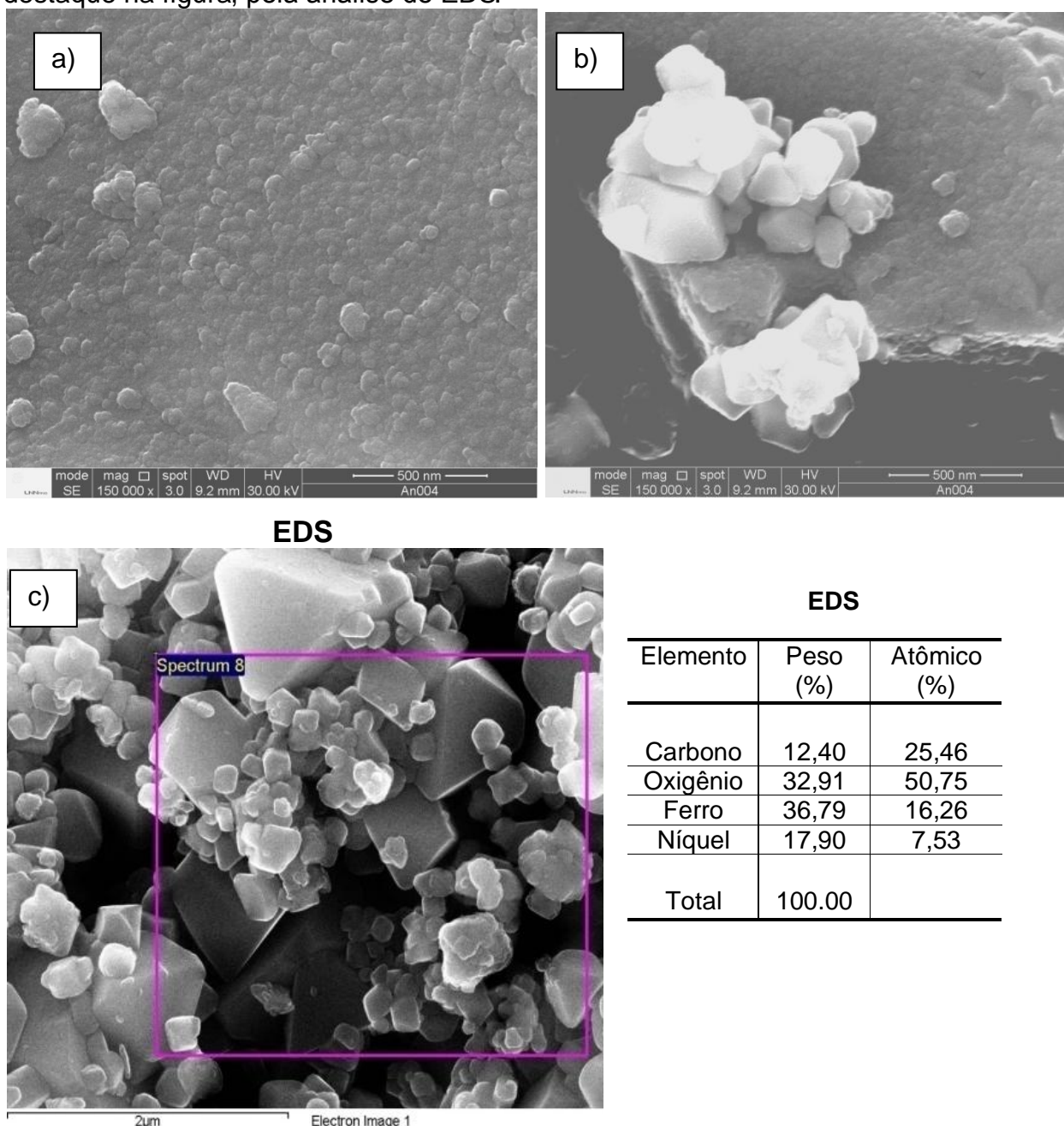
Fonte: Autoria Própria (2013)

A amostra calcinada à 1000°C apresenta uma matriz mais densa, resultado da sinterização de um maior número de partículas em função do aumento da temperatura (Figura 6.27-a), mas em algumas partículas superficiais é possível visualizar uma morfologia diferente das demais amostras, essas partículas apresentaram uma forma piramidal, com base quadrada (Figura 6.27-b), evidenciada essa formação na Figura 6.27-c, essa ocorrência requer uma investigação posterior a fim de estudar essa mudança na morfologia da amostra, mas essa pode ser uma das causas da ausência de homogeneidade que foi observada no gráfico de WH.

Essa formação poligonal já foi apresentada em outros trabalhos com NiFe_2O_4 . Tan, Zhang e Xia (2013, p. 238) produziram NiFe_2O_4 a partir de uma mistura de sal metálico e óxido de metal em solução obtiveram uma morfologia com nano-octaédricos controlando o teor de água quando da dissolução do hidróxido. Zabotto *et al.* (2012, p. 429) produziram microestruturas que nas temperaturas de

1000°C e 1100°C apresentou morfologia na forma poliédrica, essas amostras possuíam poros intra-granulares, decorrentes de uma sinterização incompleta, segundo os autores, a sinterização apresentou-se completa em 1200°C, o que alterou consideravelmente a morfologia da amostra. Nesse contexto, a calcinação em 900°C, 1100°C e 1200°C poderia esclarecer as alterações morfológicas da ferrita em estudo.

Figura 6.27 — Imagem de MEV da NiFe_2O_4 calcinada à 1000°C a) x150.000 e b) outra região da amostra e c) composição da amostra determinada, para área em destaque na figura, pela análise de EDS.

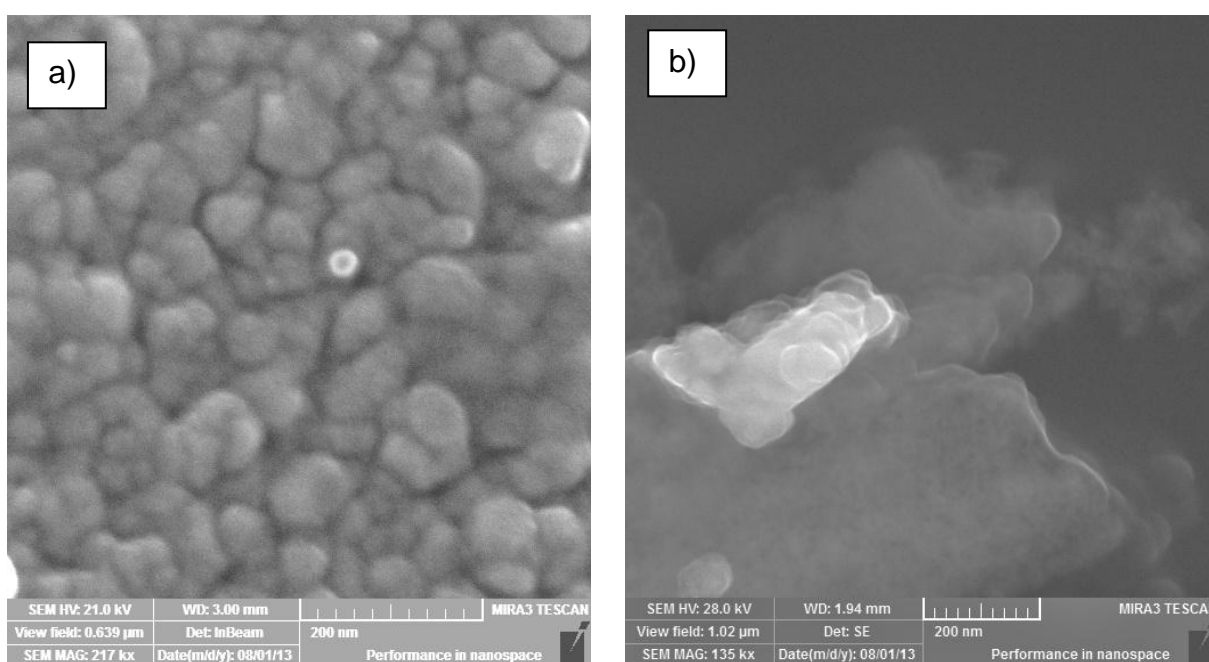


Fonte: Autoria Própria (2013)

Ainda sobre a formação poligonal (piramidal), Kavas *et al.* (2009, p. 453) sintetizaram ferritas de níquel usando vários métodos e obtiveram formação bipiramidal e pentagonal para uma amostra sintetizada via método hidrotérmico, usando hidróxido de sódio (NaOH) como agente de hidrólise. Meneses (2007, p. 73) sintetizou óxido de níquel (NiO) com diferentes concentrações de NaOH, visando alterar o pH da solução, ele observou que quando o pH < 6 as partículas eram piramidais e acima de 6 eram quase esféricas.

Para a Série 3, a microscopia eletrônica de varredura foi realizada na amostra calcinada à 400°C por 2 horas, esta também apresentou partículas esféricas com aglomeração dos cristalitos (Figuras 6.28 a-b). O tamanho por MEV variou de 29nm até 89nm, esse valor quando comparado ao tamanho do cristalito determinado pelo método de WH que foi de 4,9 nm confirma a aglomeração, bastante perceptível na Figura 6.28-b, o que poderá influenciar nas propriedades magnéticas da amostra. Isso será objeto de análise nos resultados de espectroscopia Mössbauer e nas medidas magnéticas.

Figura 6.28 — Imagem de MEV da amostra de NiFe_2O_4 calcinada à 400°C/ 2h a) x 217.000 e b) x135.000.



Fonte: Autoria Própria (2013)

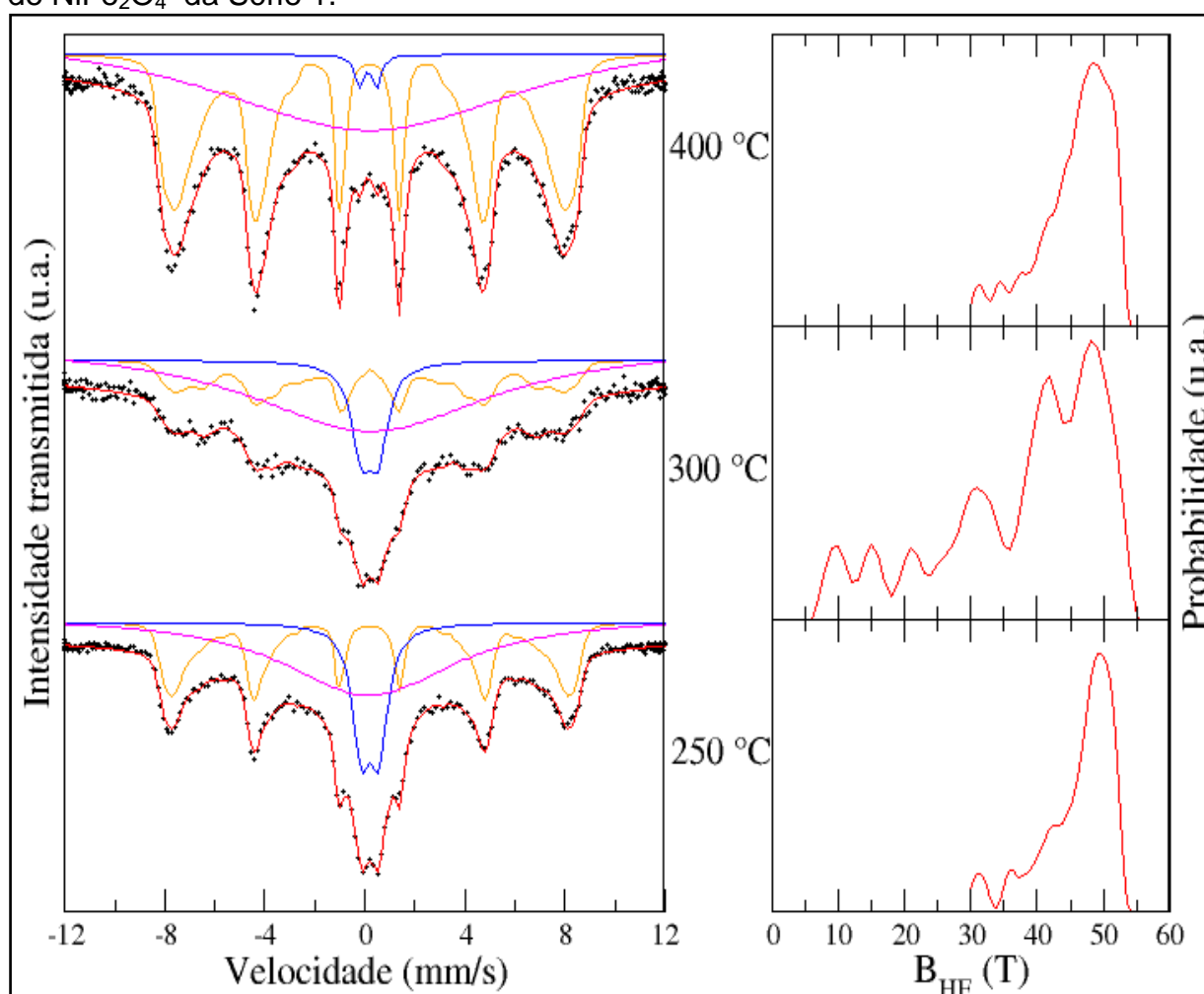
6.8 Espectroscopia Mössbauer

Conforme foi dito no estudo sobre ferritas, as propriedades magnéticas dos espinélios são muito influenciadas pela distribuição dos íons nos sítios tetraédricos e octaédricos, que depende do método de preparação, do tratamento térmico da amostra, entre outros. A espectroscopia Mössbauer tem se mostrado uma técnica bastante sensível na determinação dessa distribuição catiônica nas ferritas, e conseqüentemente do grau de inversão desse material.

A Figura 6.29 apresenta os espectros Mössbauer, a temperatura ambiente, para as amostras da Série 1, com a distribuição de probabilidade para campo magnético. Os vales que se encontram nos espectros de todas as amostras foram ajustados por funções distribuição Lorentziana com uso do método matemático chamado de Método de Mínimos Quadrados. Sendo os sítios caracterizados por sexteto na cor laranja, um dubleto central na cor azul e um singleto na cor magenta; os parâmetros hiperfinos são apresentados na Tabela 6.7.

Considerando os espectros da Figura 6.29, observa-se em todas as amostras uma sobreposição de três sub-espectros: um dubleto, um singleto e um sexteto, indicando que a amostra é simultaneamente paramagnética e ferromagnética (MAHMOUD *et. al.*, 2013, p. 23). O sexteto representa a distribuição de campo hiperfino característico de fase magnética, esse sub-espectro apresentou deslocamento isomérico para todas as amostras (Tabela 6.7), com valores característicos dos íons Fe^{3+} , de 0,27 até 0,35 (*idem*).

Figura 6.29 — Espectros Mössbauer e a função distribuição de campo das amostras de NiFe_2O_4 da Série 1.¹⁷



Fonte: Autoria Própria (2013)

Nessa Série o limite do monodomínio (tamanho crítico - t_c) foi atingido mas não foi possível atingir o volume crítico (V_c), de modo que o tempo de relaxação (T) foi maior que o tempo da medida de Mössbauer ($\sim 10^{-8}$ s), logo essas amostra permaneceram bloqueadas na temperatura ambiente.

Nesse contexto, observando o tamanho médio dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer (9,2nm) e por MET (7,9nm) para a amostra de 300°C, era esperado um comportamento superparamagnético, uma vez que a literatura indica como tamanho crítico para NiFe_2O_4 8 ou 9nm determinados usando Scherrer, mas esse comportamento não se confirmou no resultado das medidas Mössbauer, muito provavelmente devido a aglomeração dos cristalitos, formando partículas, bem como

¹⁷ No espectro Mössbauer os pontos em preto indicam a medida experimental, as linhas vermelhas o ajuste, as linhas azuis, laranja e magenta são os sub-espectros.

a distribuição de cristalitos com diferentes tamanhos que foi detectada na análise de MET. A amostra de 300°C apresentou menor fase magnética, isso foi atribuído justamente ao maior número de cristalitos com pequenos tamanhos, que exibiram comportamento superparamagnético, conforme visto no MET (Figura 6.19) e no elevado valor de área superficial do B.E.T.

Tabela 6.7 — Parametros hiperfinos para Série 1.

| Amostra | Sítio | δ (mm/s) | Δ (mm/s) | Bhf (T) | Γ (mm/s) | Área (%) |
|---------|----------|-----------------|-----------------|---------|-----------------|----------|
| 250°C | Sexteto | 0,31 | 0,00 | 48 | 0,30 | 27,5 |
| | Dubleto | 0,32 | 0,69 | | 0,84 | 16,5 |
| | Singleto | 0,31 | | | 8,46 | 56 |
| 300°C | Sexteto | 0,34 | 0,00 | 41 | 0,30 | 20 |
| | Dubleto | 0,31 | 0,67 | | 0,92 | 10 |
| | Singleto | 0,39 | | | 11,94 | 70 |
| 400°C | Sexteto | 0,30 | 0,00 | 47 | 0,30 | 33,5 |
| | Dubleto | 0,24 | 0,67 | | 0,41 | 1,0 |
| | Singleto | 0,33 | | | 15,71 | 65,5 |

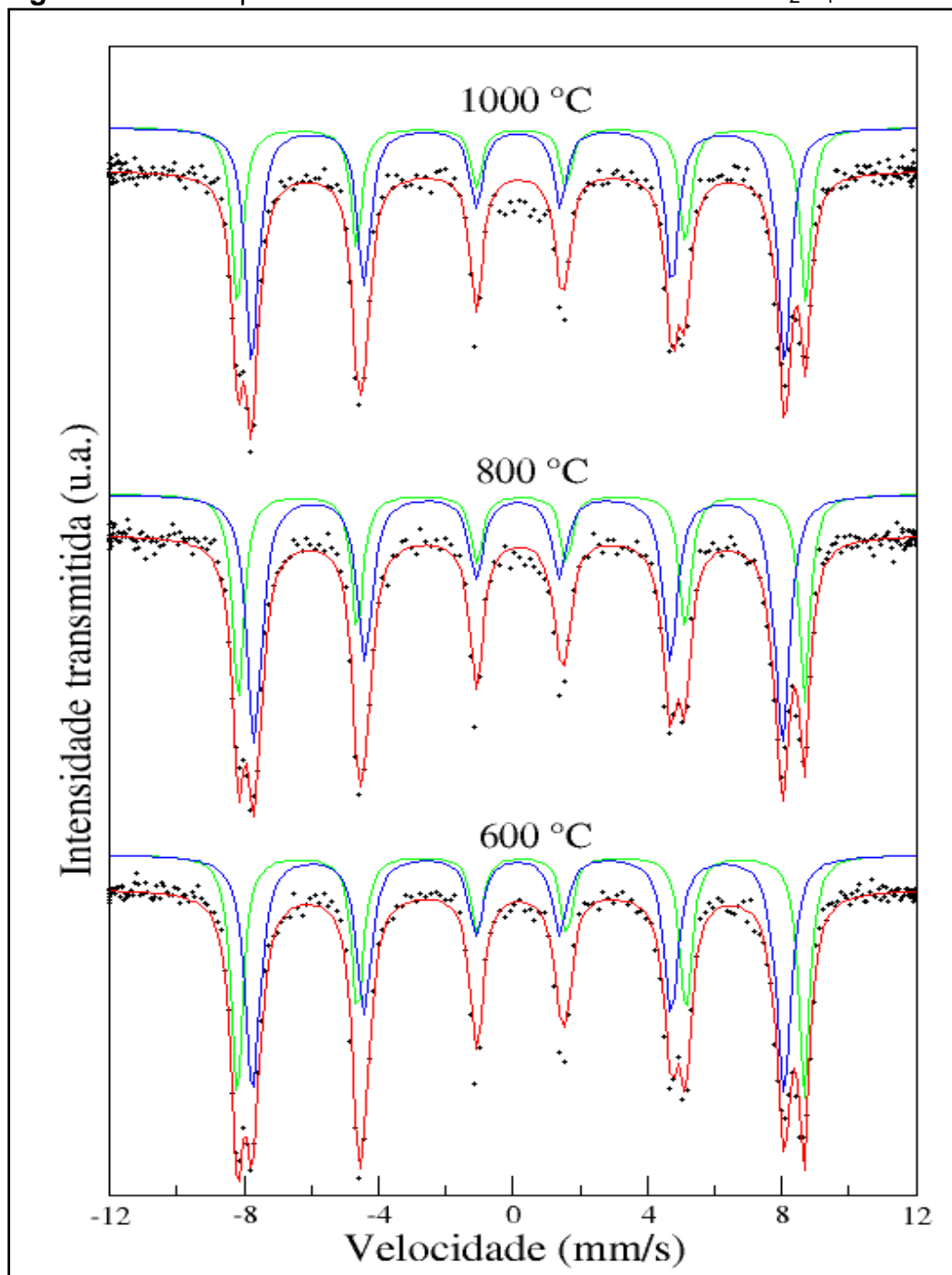
Fonte: Autoria Própria (2013)

A Figura 6.29 apresenta também a distribuição de probabilidades para o campo magnético, esse resultado possibilita conhecer o campo magnético hiperfino (B_{HF}) mais provável, pode-se notar que as amostras de 250°C e 400°C apresentam uma faixa de campo magnético mais definido e a amostra de 300°C apresenta uma larga faixa de valores para o campo, o que é esperado quando da redução da fase magnética.

Para a Série 2, os espectros Mössbauer apresentam ordenamento magnético à temperatura ambiente, os espectros foram ajustados com dois campos magnéticos hiperfinos (sextetos), com parâmetros referentes ao sítio tetraédrico e ao sítio octaédrico, que segundo a literatura tem valores de 49T e 52T, respectivamente (ALBUQUERQUE *et al.*, 2001, p. 1380; SIDDIQUE E BUTT, 2010, p. 4212). Os

valores médios de campo magnético (B_{hf}) apresentados na Tabela 6.8 conferem com a literatura, na Figura 6.30 encontram-se os respectivos espectros Mössbauer.

Figura 6.30 — Espectros Mössbauer das amostras de $NiFe_2O_4$ da Série 2.¹⁸



Fonte: Autoria Própria (2013)

¹⁸ No espectro Mössbauer os pontos em preto indicam a medida experimental, as linhas vermelhas o ajuste, as linhas cor azul e verde são os sub-espectros octa e tetraédrico, respectivamente.

Tabela 6.8 — Parametros hiperfinos para Série 2.

| Amostra | Sítio | δ (mm/s) | Δ (mm/s) | Bhf (T) | Γ (mm/s) | Área (%) |
|---------|------------|-----------------|-----------------|---------|-----------------|----------|
| 600°C | Sexteto(B) | 0,36 | 0,00 | 52 | 0,42 | 55** |
| | Sexteto(A) | 0,26 | 0,00 | 49 | 0,52 | 45 |
| 800°C | Sexteto(B) | 0,36 | 0,00 | 52 | 0,41 | 61 |
| | Sexteto(A) | 0,26 | 0,00 | 49 | 0,53 | 39 |
| 1000°C | Sexteto(B) | 0,36 | 0,00 | 52 | 0,40 | 61 |
| | Sexteto(A) | 0,26 | 0,00 | 49 | 0,47 | 39 |

**Área da ferrita com um percentual de contribuição de hematita - Fe₂O₃;

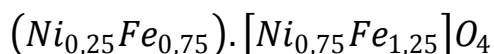
No *bulk*, a ferrita de níquel apresenta estrutura magnética tipo espinélio inverso, isso porque os íons de níquel que são maiores se ajustam mais facilmente nos sítios octaédricos (B), entretanto para as nanopartículas existe uma tendência de formação de estrutura mista, segundo Siddique, Butt (2010, p. 4215) isso ocorre porque alguns íons de níquel permanecem bem acomodados nos sítios tetraédricos, o que impede a total inversão da estrutura. Esses autores aplicaram espectroscopia Mössbauer para investigar o parâmetro de inversão de diversas ferritas, que é possível por meio da relação de intensidades (áreas relativas dos sub-espectros). Nesse trabalho com os valores de área da Tabela 6.8 e a equação 6.3 (SEPELÁK *et al.*, 2008, p. 72) foi possível determinar o parâmetro de inversão de algumas amostras.

$$\frac{I_A}{I_B} = \left(\frac{f_A}{f_B} \right) \frac{\delta}{2-\delta}, \quad 6.3$$

Em que, f_A e f_B são as probabilidades das transições nucleares ocorrerem sem recuo nos sítios A e B, respectivamente; I_A e I_B são as intensidades (áreas) de cada subspectro do ferro para cada um dos respectivos sítios A e B.

O valor da razão (f_B/f_A) aplicado à temperatura ambiente por Greenwood e Gidd (1971, p. 253) para magnetita (Fe₃O₄) foi 0,94, esse valor também será utilizado nesse trabalho.

Para a amostra de 600°C o parâmetro de inversão (δ) não foi calculado porque a impureza (hematita) presente na amostra altera o percentual de área do sexteto. Para as amostras de 800°C e 1000°C foi possível calcular o parâmetro de inversão (δ), cujo valor para ambas amostras foi 0,75, sendo a fórmula química representada por:



Esse resultado indica a formação de uma ferrita de níquel com estrutura magnética tipo espinel mista. Sepelák *et al.* (2007, p. 5030) determinaram parâmetro de inversão para a $NiFe_2O_4$ de 0,72, bastante similar ao valor encontrado nesse trabalho, também resultando em espinélio misto.

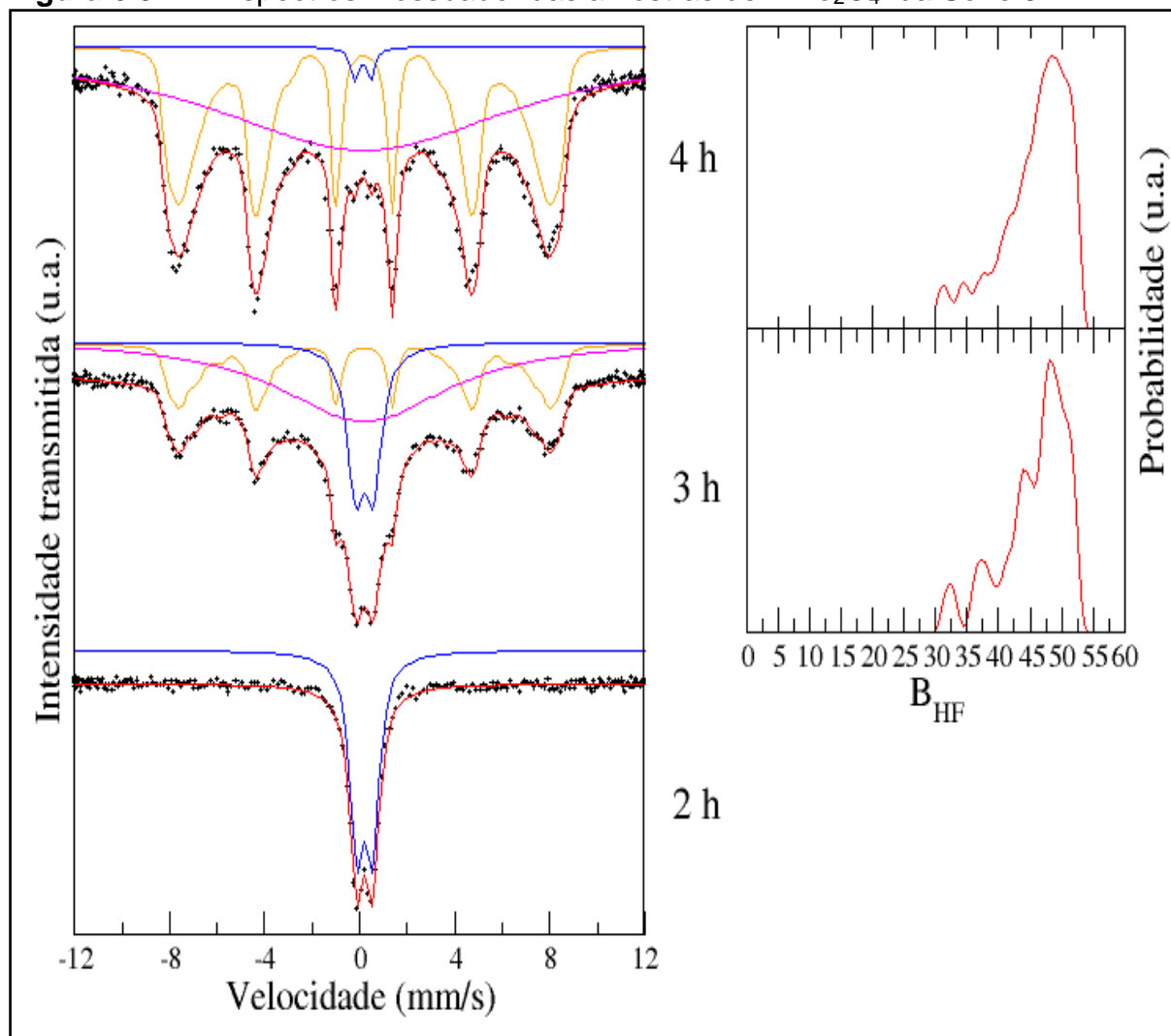
Nas amostras de 800°C e 1000°C a maior parte dos íons de níquel ocupam sítios octaédricos, mas alguns desses íons permaneceram em sítios tetraédricos, o que impede a inversão da estrutura, confirmando a afirmativa de Siddique e Butt (2010, p. 4215) que concluíram que ferritas de níquel produzidas por diferentes mecanismos de redução apresentaram 80% do níquel ocupando sítios octaédricos, sendo o parâmetro de inversão de 0,80.

Entretanto, era esperado que o parâmetro de inversão fosse maior quando do aumento do tamanho de cristalito conforme afirma Siddique, Butt (2010, p. 4215), de modo que a amostra de 1000°C cujo tamanho calculado pela equação de Scherrer foi de 69,5 nm deveria ter parâmetro superior a amostra de 800°C cujo tamanho foi 33,3 nm; nesse caso não foi possível afirmar com exatidão o que ocorreu, mas acredita-se que a formação de uma segunda fase, óxido de níquel (NiO) para a amostra de 1000°C pode estar contribuindo para uma redução do níquel na estrutura da ferrita, especialmente nos sítios octaédricos.

Considerando a Tabela 6.8 percebe-se que o desdobramento quadrupolar (Δ) se mantém zero para todas as amostras, segundo o mesmo autor isso confirma a existência de estrutura espinel mista.

Os espectros Mössbauer da Série temporal, Série 3, são apresentados na Figura 6.31, com a distribuição de probabilidade para campo magnético nas amostras de 3 e 4 horas. As amostras foram ajustadas segundo um conjunto de Lorentzianas, usando um sexteto (cor laranja), um dubleto central (cor azul) e um singleto (cor magenta); os parâmetros hiperfinos são apresentados na Tabela 6.9.

Figura 6.31 — Espectros Mössbauer das amostras de NiFe_2O_4 da Série 3.¹⁹



Fonte: Autoria Própria (2013)

Considerando os espectros da Figura 6.31, observa-se que a amostra de 2 horas apresenta dubleto central e com o aumento do tempo de calcinação tem-se um maior ordenamento magnético, que é coerente com o crescimento do cristalito, que variou de 4,9 nm para amostra de 2h até 14,4 nm para 4 horas. A amostra de 2h apresentou tamanho médio de cristalito compatível com a ocorrência de superparamagnetismo e dubleto central característico desse fenômeno no Mössbauer, de modo que as medidas magnéticas poderão confirmar o superparamagnetismo para essa amostra.

¹⁹ No espectro Mössbauer os pontos em preto indicam a medida experimental, as linhas vermelhas o ajuste, as linhas azuis, laranja e magenta são os sub-espectros.

Tabela 6.9 — Parametros hiperfinos das amostras calcinadas à 400°C em diferentes tempos.

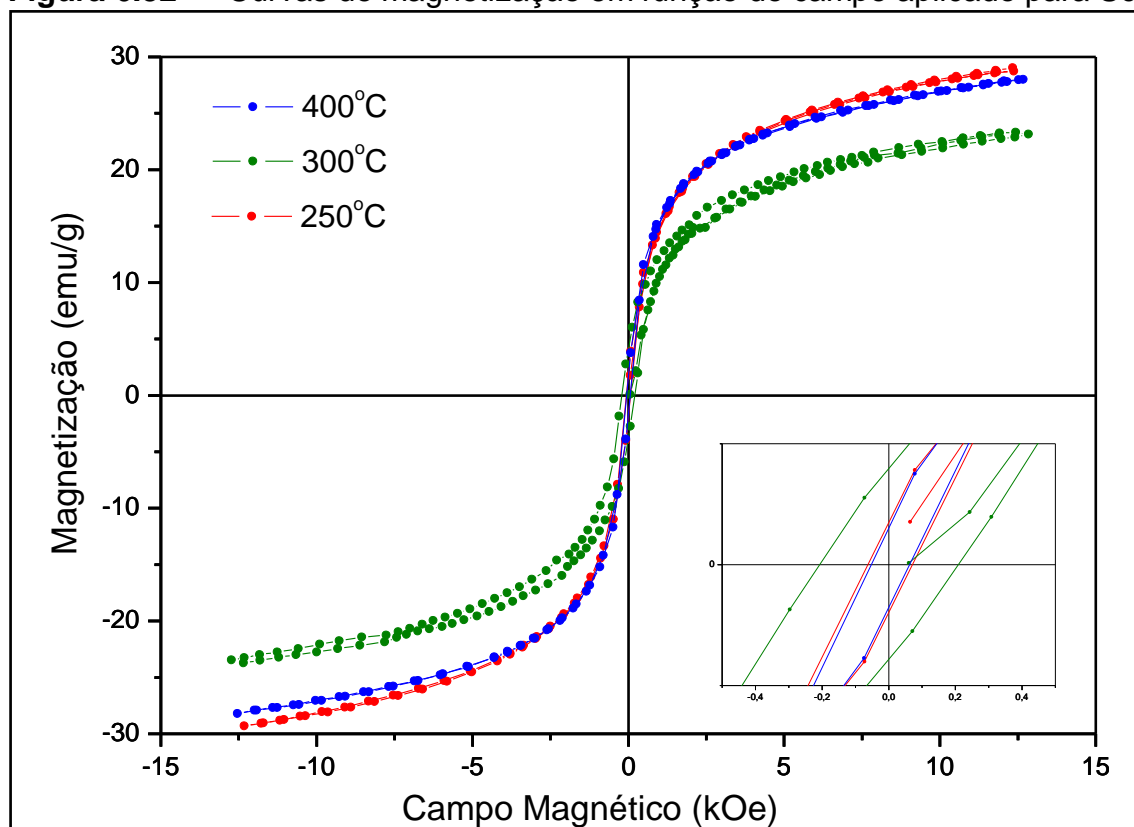
| Amostra | Sítio | δ (mm/s) | Δ (mm/s) | B_{hf} (T) | Γ (mm/s) | Área (%) |
|---------|----------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|----------|
| 2 horas | Dubleto | 0,32 | 0,66 | - | 0,70 | 100 |
| 3 horas | Sexteto | 0,31 | 0,00 | 47 | 0,30 | 24 |
| | Dubleto | 0,31 | 0,75 | - | 0,84 | 18 |
| | Singleto | 0,39 | - | - | 11,94 | 58 |
| 4 horas | Sexteto | 0,30 | 0,00 | 47 | 0,30 | 33,5 |
| | Dubleto | 0,24 | 0,67 | - | 0,41 | 1 |
| | Singleto | 0,33 | - | - | 15,71 | 66,5 |

Fonte: Autoria Própria (2013)

6.9 Medidas Magnéticas

Visando complementar o estudo sobre o comportamento magnético das ferritas de níquel foram realizadas medidas magnéticas, à temperatura ambiente (300 K). A magnetização será apresentada em unidades de emu/g, considerando a massa da $NiFe_2O_4$. A figura 6.32 mostra as curvas de magnetização em função do campo aplicado ($M \times H$) para as amostras da Série 1.

Essas curvas de magnetização mostraram que as ferritas de níquel são materiais magnéticos moles e indicam histerese ferromagnética (ALARIFI, DERAZ, SHABAN, 2009, p. 5). A magnetização de saturação (M_s) indicada no *bulk* para a $NiFe_2O_4$ é de 50 emu/g (Tabela 2.2). Nessa Série a Magnetização de saturação não foi atingida com o campo máximo aplicado (12,5kOe), a magnetização máxima variou entre 23,02 emu/g, para a amostra de 300°C que apresentou menor tamanho de cristalito, calculado pela equação de Scherrer e pelas imagens da MET, e 28,73 emu/g para a amostra de 250°C, com maior tamanho de cristalito pelo gráfico de WH (Tabela 6.10).

Figura 6.32 — Curvas de magnetização em função do campo aplicado para Série 1.

Fonte: Autoria Própria (2013)

Tabela 6.10 — Valores da magnetização de campo máximo, magnetização remanescente, coercividade da NiFe_2O_4 e o tamanho de cristalito para a Série 1.

| Amostra | Tamanho de Cristalito | Magnetização de campo Máximo (emu/g) | Magnetização remanescente (M_r) (emu/g) | H_c (Oe) |
|---------|-----------------------|--------------------------------------|---|------------|
| 250°C | 22,9 (WH) | 28,7 | 1,9 | 70 |
| 300°C | 9,2 (Scherrer) | 23,0 | 4,0 | 210 |
| 400°C | 18,1 (WH) | 28,0 | 1,7 | 60 |

Fonte: Autoria Própria (2013)

Pode-se notar que a magnetização máxima aumentou com o aumento do tamanho dos cristalitos, esse comportamento acontece para a magnetização de saturação em outros trabalhos para NiFe_2O_4 . Segundo Naseri *et al.* (2011, p. 85) o aumento da magnetização de saturação com o aumento de tamanho do cristalito pode ser resultado da distribuição dos íons de Ni e Fe nos sítios tetra e octaédricos, o que resulta em uma migração de uma estrutura espinel inversa para uma inversa mista. Essa relação entre o tamanho e a magnetização é relatada para outras ferritas, especialmente considerando os efeitos de superfície.

Gonçalves (2011, p.93) encontrou essa mesma correlação entre o tamanho dos cristalitos e a magnetização de saturação para a ferrita de cobalto, a diferença está nos valores de M_s que são mais elevados para ferrita de cobalto, uma vez que o momento magnético do cobalto é mais elevado que o níquel.

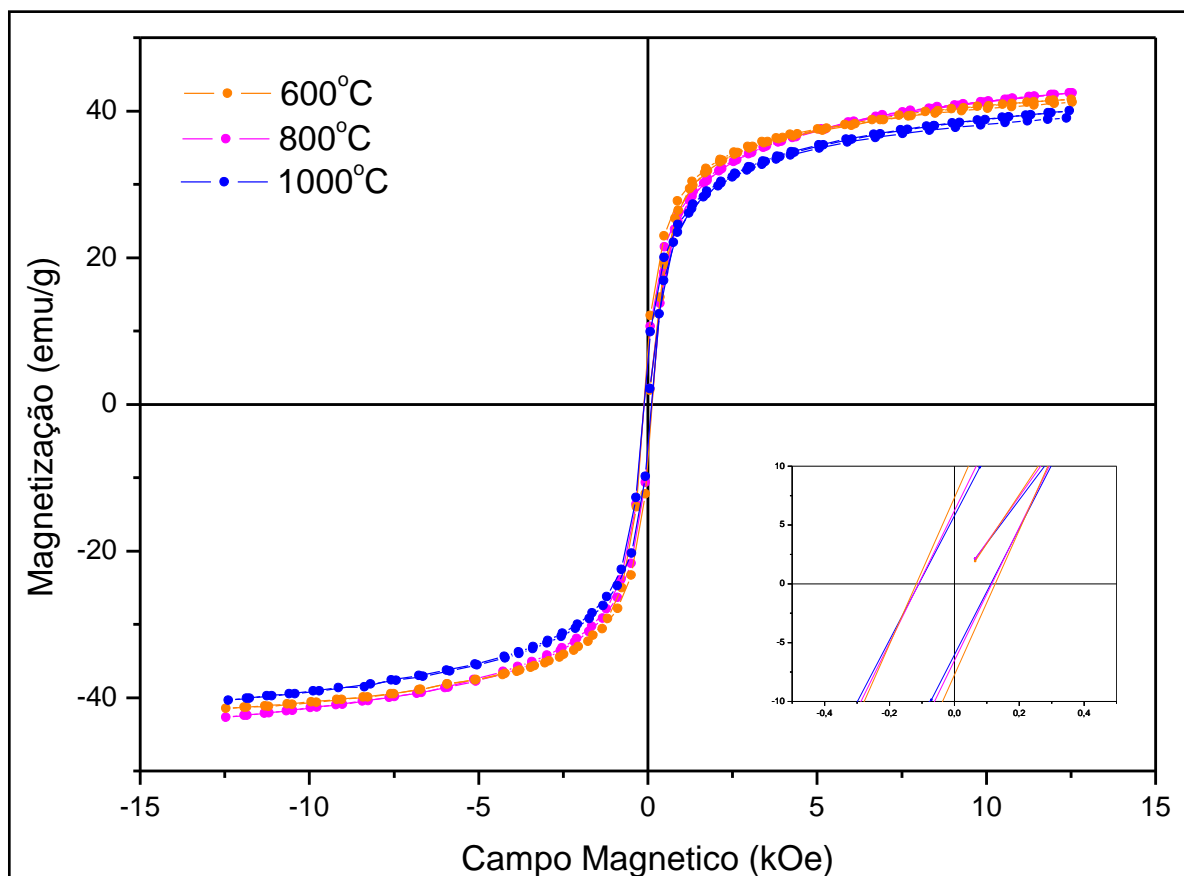
A ocorrência de valores de saturação menores que o indicado no *bulk* foram obtidos por outros autores, Nathani, Misra (2004, p. 231) sinterizaram uma amostra de ferrita de níquel de 8 nm de tamanho médio cuja magnetização de saturação foi de 25 emu/g, bastante próximo do valor máximo obtido para a amostra de 300°C. Naseri *et al.* (2011, p. 85) afirmaram que essa redução na magnetização de saturação está relacionada a diferentes fatores, entre eles o tratamento térmico e a taxa de aquecimento, que no trabalho citado foi de 10K/min, taxa considerada elevada, uma redução nessa taxa poderia contribuir para elevar a M_s . Todas as amostras desse trabalho foram calcinadas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

A Tabela 6.10 apresenta também os valores de magnetização remanescente (M_r) e o campo coercivo (H_c) para a Série 1. Nejati e Zabihi (2012, p. 4) relacionam a coercividade com o tamanho de partícula, com o diâmetro crítico, com as microdeformações da estrutura, com a anisotropia do cristal, de modo que um conjunto de interações alteram as propriedades magnéticas.

A coercividade para essa Série manteve-se dentro da faixa das ferritas tipo espinel, que é de -10 até 10 kOe (NASERI *et al.*, 2011, p. 85). Esses autores produziram amostra de ferrita de níquel via sol-gel cujo tamanho foi de 9nm; tendo $M_s= 32,1$ emu/g e a $H_c= 59$ Oe. Esses valores quando comparados aos apresentados na Tabela 6.10 apresentam certa similaridade; entretanto considerando a redução da fase magnética da amostra de 300°C, visualizada no Mössbauer, era esperado para essa amostra uma coercividade menor que as amostras de 250°C e 400°C, o que não ocorreu; essa divergência muito provavelmente está relacionada com as microdeformações da estrutura, a anisotropia do cristal, uma vez que essa amostra não apresentou homogeneidade (Figura 6.7). Pode-se observar que todas as amostras dessa Série exibiram propriedades ferrimagnéticas, conforme evidenciado pela espectroscopia Mössbauer.

Para a Série 2, a Figura 6.33 apresenta as curvas de magnetização em função do campo aplicado ($M \times H$) e a Tabela 6.11 mostra os valores da magnetização máxima, magnetização remanescente e coercividade das amostras de NiFe_2O_4 , bem como o tamanho de cristalito.

Figura 6.33 — Curvas de magnetização em função do campo aplicado para Série 2.



Fonte: Autoria Própria (2013)

Tabela 6.11— Valores da magnetização de campo máximo, magnetização remanescente e coercividade da NiFe_2O_4 , e o tamanho de cristalito pelo gráfico de WH para Série 2.

| Amostra | Tamanho de Cristalito | Magnetização de campo Máximo (emu/g) | M_r (emu/g) | H_c (Oe) |
|---------|-----------------------|--------------------------------------|---------------|------------|
| 600 °C | 36,4 | 41,5 | 7,6 | 130 |
| 800 °C | 33,3 | 42,5 | 6,4 | 120 |
| 1000 °C | 69,5 | 40,0 | 5,9 | 110 |

Fonte: Autoria Própria (2013)

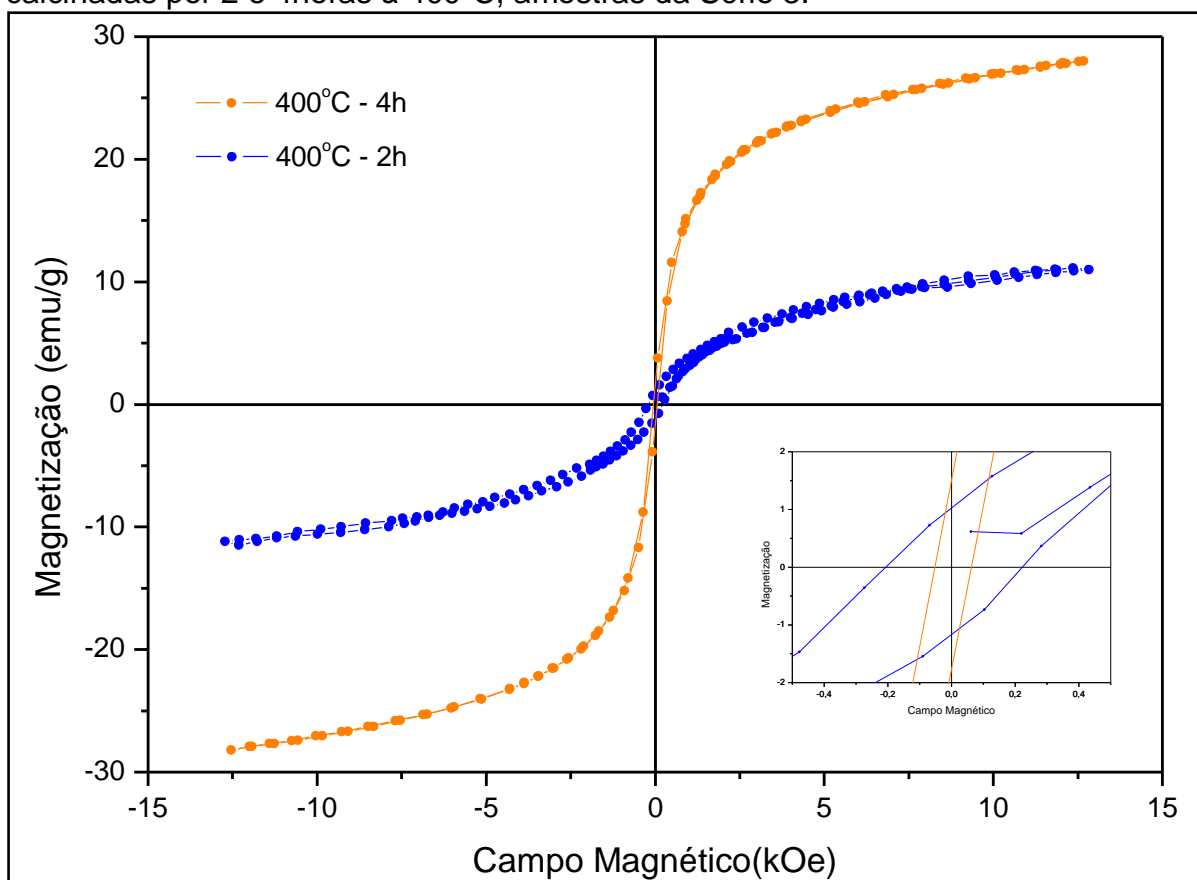
Pode-se observar nas curvas de magnetização e na Tabela 6.11 que a magnetização de campo máximo não aumentou com o tamanho de cristalito, era esperado para essa Série que a amostra calcinada à 1000°C apresentasse uma magnetização máxima maior que todas as outras amostras, entretanto foi o menor da Série, isso pode ter ocorrido em função da presença de uma segunda fase, o óxido de níquel NiO, detectada no DRX; muito provavelmente a amostra de 600°C também teve sua magnetização de saturação alterada em função da presença de hematita (Fe₂O₃). Essa alteração já foi observada em outros estudos, Prabhakaran e Hemalatha (2011, p. 7075) relataram que uma amostra de NiFe₂O₄ com tamanho de 26nm apresentou redução da M_s em função da presença de impurezas de Fe₂O₃ e Ni₂O₃; o mesmo trabalho apresenta uma amostra de ferrita de níquel pura, calcinada à 800°C/2h, com tamanho de cristalito de 35nm, exibindo magnetização de saturação de 42,5 emu/g, coercividade de 112,35Oe e magnetização remanescente (M_r) de 7,9emu/g, valores que estão próximos aos apresentados para essa Série, principalmente quando comparados com a amostra também pura de 800°C (Tabela 6.11). Todas as amostras dessa Série confirmaram o comportamento ferrimagnético apresentado na espectroscopia Mössbauer.

As medidas magnéticas da Série 3 foram feitas para duas amostras, calcinadas por 4 e 2horas à 400°C, nessa Série a exemplo das outras a magnetização de saturação não foi alcançada. As curvas de magnetização dessas medidas são apresentadas na Figura 6.34. Os valores de magnetização máxima, magnetização remanescente e coercividade são apresentados e na Tabela 6.12.

Os resultados evidenciam a relação diretamente proporcional entre o aumento do tamanho de cristalito e o acréscimo da magnetização, observa-se que na amostra de duas horas a magnetização máxima de 11,1emu/g. Mesmo não sendo a magnetização de saturação foi obtido um valor próximo do indicado para uma amostra superparamagnética, que foi de 9,74 emu/g no trabalho de Deb, Basumallick, Das (2007, p. 704), contudo a coercividade não foi zero (Oe) ou próximo desse valor, de modo que essa técnica não confirmou o superparamagnetismo apontado no espectro Mössbauer para essa amostra. Como essa amostra apresenta boa homogeneidade (Figura 6.15), tamanho de cristalito compatível com a ocorrência de superparamagnetismo, acredita-se que essa amostra não exibiu superamagnetismo em função da aglomeração dos cristalitos,

essa amostra conforme mostrado nas imagens da MEV (Figura 6.28) apresentou grande aglomeração dos cristalitos; Bae, Lee e Takemura (2006, p.2) estudaram o comportamento magnético de uma amostra com partículas aglomeradas e dispersas, o resultado mostrou que a aglomeração interferiu significativamente nas propriedades magnéticas, a amostra com aglomeração não apresentou superparamagnetismo.

Figura 6.34 — Curvas de magnetização em função do campo aplicado as amostras calcinadas por 2 e 4 horas à 400°C, amostras da Série 3.



Fonte: Autoria Própria (2013)

Tabela 6.12 — Valores da magnetização de saturação e coercividade da NiFe_2O_4 e o tamanho de cristalito pelo gráfico de WH, para as amostras calcinadas à 400°C por 2 e 4 horas.

| Amostra (horas) | Tamanho de Cristalito (WH) | M_r (emu/g) | H_c (Oe) |
|-----------------|----------------------------|---------------|------------|
| 2 | 4,9 | 1,1 | 220 |
| 4 | 14,4 | 1,7 | 60 |

Fonte: Autoria Própria (2013)

6.10 Toxicidade

6.10.1. Análises hematológicas

A Tabela 6.13 mostra os resultados da análise hematológica dos animais submetidos a uma dose única (2000mg/Kg) via oral de nanopartículas de ferrita de níquel em comparação aos animais do grupo controle. Os valores detectados para todos os parâmetros analisados nos animais dos grupos teste não diferiram estatisticamente ($p < 0,05$; teste *t*-Student) daqueles dos animais do grupo controle (animais veiculados apenas com água destilada).

Tabela 6.13 — Resultado da análise hematológica dos camundongos do ensaio de toxicidade aguda via oral submetidos a uma dose elevada de ferrita de níquel.

| Parâmetros Analisados | Grupos | |
|-----------------------|---------------------|---------------------|
| | Controle | Níquel |
| WBC (x 103/ μ L) | 7,02 \pm 1,77 | 5,10 \pm 1,37 |
| RBC (x 106/ μ L) | 8,56 \pm 0,53 | 8,31 \pm 0,28 |
| HGB (g/dL) | 13,98 \pm 0,70 | 13,74 \pm 0,63 |
| HCT (%) | 44,82 \pm 2,63 | 43,78 \pm 1,90 |
| MCV (fL) | 52,36 \pm 0,57 | 52,86 \pm 1,82 |
| MCH (pg) | 16,36 \pm 0,46 | 16,54 \pm 0,57 |
| MCHC (g/dL) | 31,20 \pm 0,67 | 31,40 \pm 0,42 |
| PLT (x 103/ μ L) | 769,80 \pm 107,71 | 822,20 \pm 137,90 |
| RDW-SD (fL) | 27,70 \pm 0,91 | 27,34 \pm 1,03 |
| RDW-CV (%) | 14,72 \pm 0,36 | 14,60 \pm 1,27 |

Fonte: Laboratório de Bioprospecção e Recursos Regionais/UFC (2013)

Na Tabela 6.14 estão mostrados os resultados da análise hematológica dos animais submetidos a doses diárias (1000mg/Kg), durante 28 dias, via oral de ferrita de níquel em comparação aos animais do grupo controle. Os valores detectados para todos os parâmetros analisados dos animais do grupos teste não diferiram estatisticamente ($p < 0,05$; teste *t*-Student) daqueles dos animais do grupo controle.

Tabela 6.14 — Resultado da análise hematológica dos camundongos do ensaio de toxicidade aguda via oral em doses repetidas (28 dias) submetidos a uma dose diária de ferrita de níquel.

| Parâmetro analisados | Grupos | |
|----------------------|---------------------|---------------------|
| | Controle | Níquel |
| WBC (x 103/ μ L) | 7,02 \pm 1,77 | 5,24 \pm 0,84 |
| RBC (x 106/ μ L) | 8,56 \pm 0,53 | 9,40 \pm 0,89 |
| HGB (g/dL) | 13,98 \pm 0,70 | 14,40 \pm 1,68 |
| HCT (%) | 44,82 \pm 2,63 | 48,36 \pm 6,24 |
| MCV (fL) | 52,36 \pm 0,57 | 51,36 \pm 2,62 |
| MCH (pg) | 16,36 \pm 0,46 | 15,32 \pm 0,68 |
| MCHC (g/dL) | 31,20 \pm 0,67 | 29,82 \pm 1,13 |
| PLT (x 103/ μ L) | 769,80 \pm 107,71 | 403,20 \pm 214,18 |
| RDW-SD (fL) | 27,70 \pm 0,91 | 25,78 \pm 2,42 |
| RDW-CV (%) | 14,72 \pm 0,36 | 13,34 \pm 1,18 |

Fonte: Laboratório de Bioprospecção e Recursos Regionais/UFC (2013)

6.10.2. Análises bioquímicas

Foram analisados os parâmetros bioquímicos: TGO, TGP, creatinina e fosfatase alcalina, no soro dos animais do ensaio de toxicidade aguda via oral submetidos a uma dose única (2000mg/Kg) das partículas de ferrita de níquel. Os valores obtidos nas análises sorológicas de TGO, TGP, creatinina e fosfatase alcalina dos animais dos grupos teste não diferiram estatisticamente ($p < 0,05$; teste t -Student) daqueles obtidos nos animais do grupo controle.

Os valores referentes às análises bioquímicas do soro dos animais do teste de toxicidade em doses repetidas via oral (1000 mg/Kg) com a ferrita de níquel ainda estão sendo processados, mas dados preliminares apontam para o mesmo resultado encontrado no ensaio de toxicidade aguda com o mesmo material.

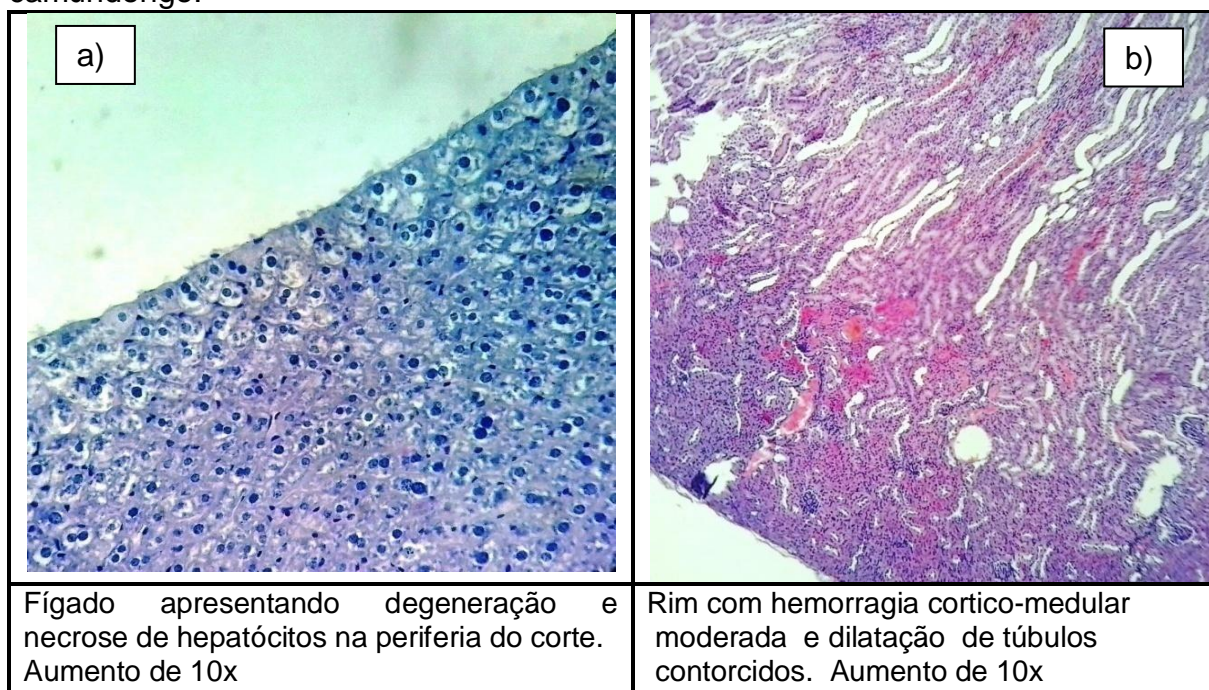
6.10.3. Análise do peso úmido relativo dos órgãos

Ao término dos ensaios de toxicidade os animais foram sacrificados e seus órgãos dissecados e, imediatamente, pesados em balança de precisão. Os dados referentes ao peso úmido relativo dos órgãos dos animais de ambos os testes de toxicidade ainda estão sendo processados, mas dados preliminares não evidenciaram nenhum aumento ou diminuição do tamanho dos órgãos que fossem expressivos quando comparados àqueles dos grupos controle.

6.10.4. Análise histopatológica dos órgãos

Os animais submetidos a ingestão oral (dose única) de uma solução de água destilada com nanopartículas ferrita de níquel apresentaram moderadas alterações no rim e no fígado. Os animais submetidos à ingestão oral de doses repetidas da solução com nanopartículas ferrita de níquel durante 28 dias foram observadas alterações moderadas no rim, baço e fígado dos animais (Figura 6.35). Vale ressaltar que a dose testada nos dois ensaios foi extremamente elevada; e que a amostra testada encontrava-se aglomerada.

Figura 6.35 — Lâminas da histopatologia do a) Fígado e b) Rim de um camundongo.



Fonte: Adaptado das imagens de histopatologia de Menezes/UFPB/CCA (2013)

7. Conclusões

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- Foi possível obter NiFe_2O_4 aplicando o novo método sol-gel protéico;
- As nanopartículas foram obtidas a partir de 250°C confirmando a indicação de que a permanência em um patamar de temperatura contribuiu para a formação da ferrita de níquel mesmo em temperatura um pouco inferior a indicada pela DTA e pelo ensaio de OTP;
- A Série 1, considerando todos os planos cristalográficos, as amostras não foram homogêneas, mas considerando apenas a família de planos (hkl) $\{111\},\{222\},\{333\},\{444\},\{555\}$ obteve-se homogeneidade para as amostras de 250°C e 400°C , elas apresentaram expansão na célula unitária ($\epsilon > 0$);
- Quando a microdeformação é positiva (expansão na célula unitária) tem-se que os tamanhos calculados pelo gráfico de Williamson-Hall ou pela equação de Scherrer corrigida são maiores que os valores de tamanhos determinados pela equação de Scherrer (sem correção) e quando a microdeformação é negativa (compressão na célula unitária) tem-se os tamanhos determinados pelo gráfico de WH e pela equação de Scherrer corrigida são menores que os tamanhos determinados pela equação de Scherrer;
- Os tamanhos médios dos cristalitos calculados pelo gráfico de WH e pela equação de Scherrer corrigida são próximos, conforme já contatado por Gonçalves (2011, p. 64); isso porque nesses métodos a contribuição da microdeformação é descontada;
- Amostras com microdeformações muito pequenas ($\leq 0,05\%$) apresentaram valores de tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer próximos aos valores determinados pelo gráfico de WH, o que confirma a constatação de Gonçalves (2011, 72);
- Quanto à morfologia das amostras, as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram a aglomeração dos cristalitos em todas as amostras analisadas, o

que comprometeu significativamente a ocorrência de superparamagnetismo nas amostras com tamanhos inferiores a 10nm;

- A amostra de 1000°C apresentou formação piramidal de base quadrada, o que pode ter contribuído para a anisotropia da amostra e consequente falta de homogeneidade, devendo ser melhor investigada essa correlação;

- Com a espectroscopia Mössbauer foi possível calcular o parâmetro de inversão para as amostras de 800°C e 1000°C, o que evidenciou a formação de espinélio misto, o que era esperado conforme literatura; entretanto pode-se observar que a formação de uma segunda fase (NiO) para a amostra de 1000°C pode ter retirado Níquel da estrutura da ferrita, especialmente dos sítios octaédricos, o que pode ter resultado em um valor inferior do parâmetro de inversão para essa amostra, de modo que pode-se concluir que essa “impureza” comprometeu a determinação do parâmetro de inversão para essa amostra;

- A amostra calcinada à 400°C por 2h (Série 3) apresentou dubleto central no espectro Mössbauer, indicando fase paramagnética, mas não confirmou o superparamagnetismo quando das medidas magnéticas; como essa amostra apresentou boa homogeneidade e o menor tamanho de cristalito (4,9nm), muito provavelmente a grande aglomeração dos cristalitos impediu a ocorrência de superparamagnetismo nessa amostra;

- Os testes de toxicidade em camundongos indicaram baixa toxicidade para as nanopartículas de NiFe_2O_4 ; considerando que as nanopartículas estavam aglomeradas e que a dosagem administrada (via oral) foi extremamente elevada pode-se concluir preliminarmente que essas nanopartículas apresentam viabilidade para aplicação biológica mas precisam de testes complementares para confirmar essa indicação.

Referências

- AHLAWAT, A. *et al.*, **Mössbauer, Raman and X-ray diffraction studies of superparamagnetic NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by sol-gel auto-combustion method.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials. p. 2049-2054, v. 323, 2011.
- ALARIFI, A., DERAZ, N.M., SHABAN, S., **Structural, morphological and magnetic properties of NiFe₂O₄ nano-particles.** Journal of Alloys and Compounds, p. 1-6, 2009.
- ALBUQUERQUE, A. S. *et al.*, **Structure and magnetic properties of nanostructured Ni-ferrite.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, p. 1379-1381, 2001.
- ALMEIDA, J.M.A. *et al.* **Synthesis and characterization of NiMn₂O₄ nanoparticles using gelatin as organic precursor.** Journal Of Magnetism And Magnetic Materials, Fortaleza, p. 304-307. 21 fev. 2008.
- ARELARO, A. D., **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferritas.** Dissertação (Mestrado) – Depto. de Física dos Materiais e Mecânica. p. 89, USP, São Paulo, 2008.
- AZAROFF, L.V.; BUERGER, M.J.; **The Powder Method in X-Ray Crystallography.** McGraw-Hill Book Company, 1958.
- BAE, S., WON LEE, S., TAKEMURA, Y., **Applications of NiFe₂O₄ nanoparticles for a hyperthermia agent in biomedicine.** Applied Physics Letters, v. 89, 252503, 2006.
- BAYKAL A. *et al.*; **CTAB-assisted hydrothermal synthesis of NiFe₂O₄ and its magnetic caracterizacion.** Journal of Alloys and compounds, p. 514-518, v 464, 2008.
- BENRABAA, R. *et al.*, **Nickel ferrite spinel as catalyst precursor in the dry reforming of methane: Synthesis, characterization and catalytic properties.** Journal of Natural Gas Chemistry, p. 595 – 604, v. 21, 2012.
- BEZERRA, D.C. *et al.*, **Síntese de Ferrita NiFe₂O₄ e sua incorporação em compósitos de poliamida 6. Parte1: Caracterização estrutural por DRX e MEV dos pós e dos compósitos.** Polímeros, p. 389-394, v. 20, 2010.
- BID, S.; SAHU, P.; PRADHAN, S.K.; **Microstructure characterization of mechanosynthesized nanocrystalline NiFe₂O₄ by Rietveld's analysis.** Physica E, p. 175 -184, v 39, 2007.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; SANTOS, C. O. P.; **Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS**. Journal of Applied Crystallography, v. 33, p. 1189-1190, 2000.

BRINKER, J.C.; SCHERER, G.; **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990.

BUCHANAN, R.C.; **Ceramic Materials for Electronics- Processing, Properties and Applications**. 2.^a ed., 1991.

CALLISTER JR., W. D., **Fundamentals of materials science and engineering – Uma Introdução**. Quinta edição, LTC editora, 2002.

CHEN, D. H.; HE X. R.; **Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method**. Materials Research Bulletin, p. 1369–1377. Taiwan, 06 feb. 2001.

CHKOUNDALI, S. *et al.* **Nickel ferrite nanoparticles: elaboration in polyol medium via hydrolysis, and magnetic properties**. Journal of Physics Condensed Matter. p. 4357 – 4372, v. 16, 2004.

COSTA, *et al.*, **Preparation of nanostructured NiFe₂O₄ catalysts by combustion reaction**. Journal Materials Science, p. 4871-4875, v. 41, 2006.

CULLITY, B.D., **Elements of X-Ray diffraction**. Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company INC. 1978.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D., **Introduction to magnetic materials**. IEEE Press Editorial, Segunda edição, p.550, 2009.

DARSHANE, L.S.; SURYAVANSHI, S.S.; MULLA, I.S.; **Nanostructures nickel ferrite: A liquid petroleum gas sensor**. Ceramics International v.35, p. 1793-1797, 2009.

DEB, P.; BASUMALLICK, A.; DAS, S., **Controlled synthesis of monodisersed superparamagnetic nickel ferrite nanoparticles**. Solid State Communications, p. 702 – 705, v. 142, 2007.

DIONNE, G. F., **Magnetic Oxides**, Springer, 2009.

DUQUE J.G.S, SOUZA E., MENESES C.T. and KUBOTA L., **Magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles produced by a new chemical method**. Physica B.; v. 398, p. 287-290, 2007.

DURAN, N., MATTOSO, L.H.C., MORAIS, P.C., **Nanotecnologia; Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. Artliber editora, p. 208, 2012.

FENG, B.; **Synthesis of Fe₃O₄/APTES/PEG diacid functionalized magnetic nanoparticles for MR imaging**, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects p.52–59, v. 328, 2008.

GATESHKI, M., *et al.* **Structure of nanocrystalline MgFe₂O₄ from X-ray diffraction, Rietveld and atomic pair distribution function analysis.** Journal of Applied Crystallography, 2005.

GELITA (Org). Disponível em:< <http://www.gelita.com/pt/solu-es-e-produtos/gelatina-uma-subst-ncia-natural>>. Acesso em: 17 julho 2013.

GETZLAFF, M., **Fundamentals of magnetism**, Springer, 2008.

GOMES *et al.*, **Rietveld structure refinement of the cation distribution in ferrite fine particles studied by X-ray powder diffraction.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, p. 184 -187, v. 289, 2005.

GONÇALVES, N. S. **Um estudo da síntese de nanopartículas usando difração de raios X e técnicas auxiliares.** 119 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Física, UFC, Fortaleza, 2011.

GONÇALVES, N. S. *et al.* **Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening.** Materials Letters, p. 36- 38, v. 72, 2012.

GRENEWOOD, N.N.; GIBB, T.C., **Mossbauer Spectroscopy.** Chapman and Hall Ltd, 1971.

GUTLICH, P.; BILL, E.; TRAUTWEIN, A.X., **Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and applications.** Springer. 2011.

HILL, R. J., CRAIG. J. R., GIBBS. G. V., **Systematics of the Spinel Structure Type.** Phys. Chem. Minerals 4, 317 339, 1979.

HUANG X., CHEN Z.; **Nickel ferrite on silica nanocomposites prepared by the sol-gel method.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, p. 37–43. China, 14 jan 2004.

IONASHIRO, M., **Giolito**, Giz, 2004.

JAMES, R.W., **The optical principles of the diffraction of X-Rays**, The crystalline State – Vol II, G. Bell and Sons Ltd, London, 1962.

KAVAS, H. *et al.*, **Characterization of NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by various methods.** Chemical Papers, p. 450 – 455, v. 63, 2009.

KNOBEL, M.; **Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante.** Revista Brasileira de Ensino de Física, p. 387, V. 22, nº 3, 2000.

LARSON A.C., VON DREELE, R.B., **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2000.

LARUMBE S. *et al.* **Sol-gel NiFe₂O₄ nanoparticles: Effect of the silica coating.** Journal of Applied Physics, p. 111, 2012.

LELIS, M. F. F., **Ferritas dopadas com Níquel ou Cobalto. Síntese, caracterização e ação catalítica na oxidação do monóxido de carbono.** Tese – Departamento de Química, UFMG, 2003.

LI, L.P.; LI, G.S.; SMITH, R.L.; INOMATA, H.; **Microstructure evolution and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanocrystals dispersed in amorphous silica.** Chemistry of Materials. p. 3705-3714, v. 12, 2000.

LIN *et al*, **Synthesis and characterization of nickel ferrite nanocatalysts for CO₂ decomposition,** Catalysis Today, v.174, p. 88-96, 2011.

LOVE, *et al.*, **Assessing nanoparticle toxicity,** Annual Review of Analytical Chemistry, p. 181-205, 2012.

MAHMOUD, *et al.*, **Mossbauer and magnetization studies of nickel ferrite nanoparticles synthesized by the microwave-combustion method.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials. p. 21-26, v 343, 2013.

MAIA, A. O. G. **Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível.** 121 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Física, Ufc, Fortaleza, 2005.

MALIK, R. *et al.*, **Mossbauer and magnetic studies in nickel ferrite nanoparticles: Effect of size distribution.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials p. 3742-3747, v. 322, 2010.

MEDEIROS, A. M. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr₂O₃ através do método sol-gel protéico.** 84 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Ufc, Fortaleza, 2007.

MENESES, C. T. **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X.** 126 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Física, Ufc, Fortaleza, 2007.

MENEZES, J. C. A., MACEDO M. A., JUNIOR. E. A. S.; **Filmes Finos de LiMn₂O₄ via Processo Sol-Gel Protéico.** Scientia Plena. V. 1., n. 1. 2005.

MENEZES, J. C. A.; **Obtenção de nanopartículas de níquel via processo aquoso e sua aplicação na metalização de fibras naturais.** 125 f. Tese (doutorado) – Pós graduação em Física, UFS, Sergipe. 2010.

NASERI, M. *et al.*; **Simple preparation and characterization of nickel ferrite nanocrystals by a thermal treatment method.** Powder Technology. p. 80-88, v. 212, 2011.

NATHANI H., MISRA R.D.K., **Surface effects on the magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrites and nickel ferrite-polymer nanocomposites.** Mater Science Eng, p. 228 – 235, v. 113, 2004.

NEJATI, K.; ZABIHI, R., **Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrites particles using hydrothermal method.** Chemistry Central Journal. P. 1-6, v.23, 2012.

NOGUEIRA, M. R. C., **Tratamento de efluentes líquidos por meio de adsorção e oxidação catalítica utilizando catalisadores mistos de ferro e manganês.** 83f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química - Florianópolis, SC, 2010.

NOGUEIRA, N. A. S., **Síntese de nanopartículas de NiAl₂O₄ por gelatina comestível.** 114 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFC, Fortaleza, 2005.

OECD, 1995. **Guideline No. 407. Repeated Dose 28-Day Oral Toxicity Study in Rodents.** Revised 18 december 2007.

OECD, 1995. **Guideline No. 420. Acute Oral Toxicity—Fixed Dose Method.**

PAIVA, J. A. C. *et al.*, **Spectroscopy studies of NiFe₂O₄ nanosized powders obtained using coconut water.** Journal of Alloys and Compounds, Portugal, p. 637-641. 2009.

PANKHURST, Q. A. *et al.*, **Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine.** Institute of physics publishing, p. R167 - R181, V. 36, 2003.

PASCHOALINO M. P., MARCONE G. P. S., JARDIM W. F., **Os nanomateriais e a questão ambiental.** Química Nova, v. 33, p. 421- 430, 2010.

PATANGE, S.M. *et al.*, **Rietveld refinement and switching properties of Cr³⁺ substituted NiFe₂O₄ ferrites.** Materials Letters, p. 722 - 724, v. 64, 2010.

PRABHAKARAN, T., HEMALATHA, J., **Combustion synthesis and characterization of highly crystalline single phase nickel ferrite nanoparticles.** Journal of Alloys and Compounds, p. 7071, v. 509, 2011.

PRESTES, R. C., **Colágeno e Seus Derivados: Características e Aplicações em Produtos Cárneos.** Unopar, Cient Ciênc Biol Saúde;15(1):p.65-74, 2013.

RAI, S. K. *et al.*, **Characterization of microstructures in Inconel 625 using X-ray diffraction peak broadening and lattice parameter measurements.** Scripta Materialia, p. 59-63, v. 51, 2004.

RANA, S. *et al.*, **On the suitability of nanocrystalline ferrites as a magnetic carrier for drug delivery: Functionalization, conjugation and drug release kinetics.** Acta Biomaterials. p. 233-242, v.3, 2007.

RASBAND, W., **ImageJ documentation.** Disponível em: <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, acesso em 03/05/2013.

ROMAN, J. A.; SGARBIERI, V. C.; **Physical-chemical Characterization of Whey Protein Isolate and Gelatin from Bovine Origin**. Brazilian Journal Of Food Technology, n.2 , v. 10, p. 137-143, Campinas, SP, 2007.

RIETVELD, H.M., **Acta Crystallographica**, 22, 151, 1967.

ROSSMANITH, E. **Concerning Intensity Profiles**, Acta Crystallographica Section A, Foundations of Crystallography, 2001.

ROUSSELOT (Org). **A gelatina e os benefícios para saúde humana**. Food Ingredients Brasil, n° 18, 2011. Disponível em:<<http://www.revista-fi.com/materias/187.pdf>>. Acesso em: 24 de julho 2013.

SATYANARAYANA, L., REDDY, K.M., MANORAMA, S.V., **Nanosized spinel NiFe₂O₄: A novel material for the detection of liquefied petroleum gas in air**. Materials Chemistry and Physics, p. 21-26, v. 82, 2003.

SEPELÁK, V. *et al.*, **Nanocrystalline nickel ferrite, NiFe₂O₄: mechanosynthesis, nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement and magnetic behavior**. Journal of Physic Chemistry. p. 5026 – 5033, v. 111, 2007.

SEPELÁK, V. *et al.*, **Crystallite size dependent cation distribution in nanostructured spinels studied by NMR, Mössbauer spectroscopy and XPS**. Inome, 2008.

SCHMID, G., **Nanoparticles – From theory to application**. Second Edition, Wiley – VCH, 2010.

SIDDIQUE, M.; BUTT, N.M., **Effect of particle size on degree of inversion in ferrites investigated by Mossbauer spectroscopy**. Physica B, p. 4211-4215, v405, 2010.

SILVA, R. S.; MACEDO, Z. S. **Al₂O₃-based pigments synthesized by a new proteic sol-gel method**. Journal Therm Anal Calorim, Budapest, p. 587-590. 2010.

SIQUEIRA JUNIOR, J. M., **Síntese e estudos estruturais de materiais inorgânicos para aplicação em dispositivos eletroquímicos**. 188 f., Tese (doutorado). Programa de pós-graduação em Química. UFRJ, 2013 .

SMART, L. E.; MOORE, E. A.; **Solid state chemistry – An Introduction**. Third edition, Taylor & Francis Press, 2005.

SOARES JUNIOR, F. H., **Efeitos de superfície nas propriedades magnéticas do nanocompositos de CoFe₂O₄/Ag**. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Física – UERN, 2012.

SOARES, J. M., **Micromagnetismo e transporte eletrônico em materiais magnéticos nanocristalinos**, 121 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Física Teórica e Experimental, UFRN, 2004.

SOMIYA, S. *et al.*, **Handbook of advanced ceramics, vol. II, Processing and their applications**. Elsevier Academic press, 2003.

SOUSA *et al.*, **NiFe₂O₄ nanoparticles in ferrofluids: evidence of spin disorder in the surface layer**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v. 242-245, p. 572-574, 2002.

SUN, C.; LEE, J.S.H.; ZHANG, M.; **Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery**. Advanced Drug Delivery Reviews, v. 60, p. 1252 – 1265, 2008.

TAN, J.; ZHANG, W.; XIA, A.L., **Facile synthesis of inverse spinel NiFe₂O₄ nanocrystals and their superparamagnetic properties**. Materials Research, p. 237-241, v. 16, 2013.

TEIXEIRA, C. B., **Caracterização e estudo de fluido magnético baseado em nitrato de ferro**. 118 f., Instituto de Física, Universidade de Brasília, 2007.

TOBY, B. H., **EXPGUI, a graphical user interface for GSAS**, J. Appl. Cryst. 34, 210-213, 2001.

TOMITAKA, A. *et al.* **Biocompatibility of various ferrite nanoparticles evaluated by in vitro cytotoxicity assays using Hela cells**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, p. 1482-1484, v. 321, 2009.

VALENZUELA, R., **Novel Applications of Ferrites: Review Article**, Physics Research International. 2012.

VALENZUELA, R., **Magnetic Ceramics**, Cambridge University press, 1994.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K., **X- Ray diffraction crystallography: Introduction, examples and solved problems**. Springer, 2011.

WECHSLER, B.A.; LINDSLEY, D.H.; PREWITT, C.T.; **Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites (Fe(3-x) Ti(x) O₄)**. American Mineralogist, p.754 - 770, V. 69, 1984.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H., **X-Ray line broadening from fided aluminum and wolfram**. Acta Metallurgic, p. 22-31, v. 1, 1953.

YANG, H. *et al.*, **Formation of NiFe₂O₄ nanoparticles by mechanochemical reaction**. Materials Research Bulletin, Changsha, p. 833-837. 2004.

ZABOTTO, F. L. *et al.*, **Influence of the sintering temperature on the magnetic and electric properties of NiFe₂O₄ ferrites**. Materials Research, p. 428 – 433, v. 15, 2012.

ZHANG, L.Y.; GU, H.C.; WANG, X.M., **Magnetite ferrofluid with high specific absorption rate for application in hyperthermia**. Journal Magnetic Materials, p. 228 – 233, V. 311, 2007.